

- THESE -



PRESENTEE A  
003/1985 PH.08  
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE  
(U.S.T.H.B. ALGER)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ABDELLATIF BABA-AHMED

SUJET DE LA THESE

DESCRIPTION D'UNE METHODE CNDO/2 UNIVERSELLE (CNDO/2-U)  
ET SON APPLICATION A L'ETUDE DU DIAMAGNETISME MOLECULAIRE.

SOUTENUE LE 29 OCT. 1985 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN:

Mr	A. BOUCEKKINE	PROFESSEUR	PRESIDENT
Mr	R. McWEENY	PROFESSEUR	} EXAMINATEURS
Mlle	O. OUAMERALI	M. CONFERENCES	
Mr	B. MAOUCHE	M. CONFERENCES	
Mr	J. GAYOSO	PROFESSEUR	RAPPORTEUR

003/1985 PH.08

A LA MEMOIRE DE  
MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

A TOUS MES PARENTS

## - REMERCIEMENTS -

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le Laboratoire de Chimie Quantique et de Physique Moléculaire Théorique de l'Institut de Chimie de l'USTHB Alger sous la direction de José GAYOSO, ancien Professeur à l'USTHB, actuellement Professeur à l'Université de Rouen et membre correspondant de l'Académie Européenne des Sciences des Arts et des Lettres.

Que Monsieur le Professeur J. GAYOSO veuille bien trouver ici, l'expression de notre profonde et respectueuse gratitude pour la clarté des enseignements qu'il nous a dispensés, ses conseils ainsi que l'esprit de recherche qu'il a su nous donner.

Nous remercions très vivement Monsieur Abdou BOUCEKKINE, Professeur à l'Institut de Chimie de l'USTHB, qui a bien voulu accepter la présidence du Jury de cette thèse.

Monsieur Roy McWEENY, Professeur à l'Université de Pise (Italie) et membre de l'Académie Internationale des Sciences Moléculaires Quantiques, nous a fait un très grand honneur de venir à Alger pour participer à notre Jury et juger notre travail.

Monsieur Boubekeur MAOUCHE, Maître de Conférences à l'USTHB, a accepté de participer au Jury de ce mémoire, nous lui adressons nos vifs remerciements.

Nos vifs et sincères remerciements vont également à Ourida OUAMERALI, Maître de Conférences à l'USTHB et responsable de notre Laboratoire, qui a bien voulu accepter d'être membre de notre Jury.

Pour l'esprit d'équipe entretenu dans notre Laboratoire, nous remercions également tous les membres de notre Laboratoire:

MM. S. KIMRI, A. OUTFOUT, M. BRAHIMI, L. ABDELLATIF, R. BENABDELMOUMEN, Mlle Z. LIHANINE, Mlle M. ABROUK, Mlle N. SALHI, Mme A. ALLAG et Mr M. REKHIS.

L'ensemble des calculs de ce travail ont été effectués sur l'IBM 370-148 de l'E.N.T.C. de Tlemcen. Nous tenons à remercier le res-

ponsable de ce Centre de Calcul M.LAFENDI ainsi que l'ensemble du personnel de ce Centre pour l'aide qu'ils nous ont apportée .

Nous remercions tous nos collègues de l'Institut de Chimie de l'USTHB et du Centre Universitaire de Tlemcen pour la sympathie qu'ils nous ont toujours manifestée .

Mes derniers remerciements , mais non les moindres , iront à ma femme dont le soutien moral et la compréhension ont joué un rôle efficace dans mes efforts .

- o ————— o -

- T A B L E   D E S   M A T I E R E S -

I- INTRODUCTION GENERALE .....	1
II- LA METHODE CNDO/2 UNIVERSELLE (CNDO/2-U) .....	15
1°-INTRODUCTION .....	16
2°-FORMALISME ET PARAMETRISATION .....	17
A- UTILISATION DE LA NOTION D'ATOME FICTIF..	18
B- CALCUL DES INTEGRALES EN METHODE CNDO/2-U	22
a- Calcul des intégrales de recouvrement	22
b- Calcul des intégrales coulombiennes ..	28
c- Les Orbitales Atomiques à nombre quan- tique non entier .....	31
C- PARAMETRISATION CNDO/2-U .....	33
3°-APPLICATION DE CNDO/2-U .....	38
A- MOLECULES DIATOMIQUES .....	38
B- MOLECULES POLYATOMIQUES DE PETITES DIMEN- SIONS .....	42
C- COMPLEXES DES ELEMENTS DE TRANSITION ....	46
4°-CONCLUSIONS .....	48
III- APPLICATION DE LA METHODE CNDO/2-U A L'ETUDE DU DIAMAGNETISME MOLECULAIRE .....	52
1°- INTRODUCTION .....	52
2°- METHODE CNDO/2-U EN PRESENCE D'UN CHAMP MA- GNETIQUE .....	55
A- EQUATIONS DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN (HFR) EN PRESENCE DE CHAMP .....	55
B- EQUATIONS CNDO/2-U SUR UNE BASE D'OAIJ ET A L'APPROXIMATION DE LONDON .....	56
C- METHODE DES PERTURBATIONS COUPLEE DE HARTREE-FOCK (CHF) .....	59

a-	Equations de Hartree-Fock .....	59
b-	Développement en série de perturbations monoélectroniques .....	60
c-	Equations de la méthode de Hartree-Fock Couplée (CHF) au premier ordre .....	62
d-	Equations de méthode couplée de Hartree Fock (CHF) au 2° ordre .....	66
D-	ETUDE DES INTEGRALES DE TYPE $I_{rs}$ ET $J_{rs}$ ..	69
a-	Transformation des intégrales $I_{rs}$ .....	69
b-	Calcul des intégrales $J_{rs}$ .....	71
α)	Calcul de l'intégrale $\langle \phi_r   x^2   \phi_s \rangle$ ..	74
β)	Calcul de l'intégrale $\langle \phi_r   z_r^2   \phi_s \rangle$ ..	74
γ)	Calcul de l'intégrale $\langle \phi_r   z_s^2   \phi_s \rangle$ ..	75
3°-	APPLICATION DE LA METHODE CNDO/2-UM .....	77
A-	ETUDE DES MOLECULES DIATOMIQUES .....	78
B-	MOLECULES POLYATOMIQUES CENTROSOMETRIQUES	85
C-	MOLECULES $AX_2$ ANGULAIRES ET $AX_3$ PYRAMIDALE	87
D-	MOLECULES CONJUGUEES PLANES .....	89
4°-	CONCLUSIONS .....	94
IV-	CONCLUSION GENERALE .....	98

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

## I - INTRODUCTION GENERALE

La méthode CNDO/2 (Complete Neglect of Differential Overlap/2), proposée en 1965 et 1966 par J.A.Pople, D.P.Santry et G.A.Segal [1-5] a marqué le début du développement et de l'application en chimie théorique des méthodes semiempiriques tenant compte de tous les électrons de valence. On doit cependant signaler que S. Katagiri et C.Sandorfy [6] publièrent, en 1966, un procédé assez voisin de CNDO/2. Ces auteurs utilisaient une base d'orbitales atomiques hybrides alors que Pople et Coll. employaient des OA de type Slater. Le cadre de ces méthodes semiempiriques est celui de Hartree-Fock-Roothaan mais les intégrales, intervenant dans les éléments de la matrice hamiltonienne monoélectronique, sont évaluées de façon plus ou moins approchée et en faisant généralement appel à des formules empiriques. L'intérêt des méthodes semiempiriques réside dans leur simplicité d'application. Le temps machine consommé lors du traitement d'une molécule est toujours inférieur à celui qui est nécessaire pour un calcul de type ab initio. De plus une technique semiempirique comme CNDO ou INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) peut être aisément programmée sur un miniordinateur alors que l'exploitation d'un programme ab initio suppose l'utilisation d'un gros ordinateur. En conséquence, un calcul semiempirique est, du point de vue prix, très bon marché par rapport à un calcul de type ab initio. Les méthodes semiempiriques de type CNDO ou INDO présentent donc un très gros avantage chaque fois qu'il s'agit de réaliser un travail théorique portant sur un grand nombre de composés. L'emploi de ces méthodes est particulièrement recommandé chaque fois qu'on s'intéresse à la variation d'une grandeur physicochimique le long d'une série de molécules. Mais ces méthodes semiempiriques ne sont pas seulement un moyen de comparaison; elles permettent également des prévisions quantitatives pour un certain nombre de grandeurs physicochimiques, pourvu que les paramètres utilisés aient été correctement choisis. Ce choix est souvent délicat et la paramétrisation constitue l'étape la

plus importante dans la mise au point d'une méthode semiempirique.

La paramétrisation de Pople et Coll. [1-3] ne s'étend qu'aux atomes des trois premières périodes du Tableau de Mendeleiev. Par ailleurs, la méthode CNDO/2, proposée par ces auteurs, présente un certain nombre de défauts. Les énergies d'atomisation [7] et les énergies des transitions électroniques [8-11] sont, en particulier, assez fortement surestimées. Divers auteurs ont cherché à améliorer et à étendre la paramétrisation de Pople et Collaborateurs. J.M. Sichel et M.A. Whitehead [12-13] ont réussi à mieux adapter les divers paramètres de CNDO/2 de façon à améliorer les énergies d'atomisation. Ces auteurs déterminent les intégrales biélectroniques au moyen des formules empiriques de type Mataga-Nishimoto [14] ou Ohno [15]. Une technique assez analogue à celle de Sichel a été proposée et utilisée par D.T. Clark [16] en 1968. R.J. Boyd et M.A. Whitehead [17] ont, plus récemment, présenté une version améliorée de la paramétrisation de Sichel et Whitehead. Signalons que la paramétrisation de ces auteurs s'étend à la majeure partie des atomes des quatre premières périodes; les atomes des éléments de transition n'étant pas pris en considération. C'est la méthode CNDO de H. Fisher et H. Kollmar [18] qui semble fournir, pour les hydrocarbures, le meilleur accord entre les énergies d'atomisation et les géométries calculées et expérimentales. Signalons par ailleurs, que J. Sadlej et Z. Kecki [19-20] ont reformulé les méthodes CNDO et INDO en utilisant une base d'orbitales atomiques orthogonalisées selon le procédé de P.O. Löwdin [21]. La méthode CNDO a été adaptée au traitement théorique des spectres électroniques par J. Del Bene et H.H. Jaffé [22]. La paramétrisation de Del Bene et Jaffé a été étendue par divers auteurs [23-26] aux atomes de la troisième période du tableau de Mendeleiev. Aussi, J. Ridley et M. Zerner [27] ont introduit dans le cadre INDO des modifications parallèles à celles introduites par Del Bene et Jaffe dans la méthode CNDO. Signalons enfin que D.R. Salahub et C. Sandorfy [28, 29] ont publié, sous la désignation RCNDO, une modification de la technique de Del Bene-Jaffé, dans laquelle les orbitales atomiques sont des orbitales de Rydberg. Le problème de la détermination d'une para-

métrisation CNDO/2 capable de fournir à la fois de bonnes énergies de formation et des longueurs de liaisons correctes a été repris par A.Das Gupta et S.Huzinaga [30]. Ces auteurs proposent une nouvelle formule empirique (The Klondike Formula) pour le calcul des intégrales coulombiennes et obtiennent, pour les hydrocarbures, des résultats en bon accord avec l'expérience. La méthode INDO, adaptée à la spectroscopie suivant le procédé Del Bene et Jaffé, a été appliquée par D.N.Nanda et P.T.Narasimhan [31] à des composés contenant le soufre. Signalons enfin, pour terminer ce paragraphe sur les modifications et extensions de CNDO-INDO ne concernant pas les éléments de transition, le travail de H.L.Hase et A.Scheig [32,33]. Ces auteurs ont étendu la paramétrisation CNDO-2 aux atomes de la quatrième période.

Dans le paragraphe précédant, nous n'avons signalé que les modifications et extensions de CNDO applicables à des molécules qui ne contiennent que des atomes du bloc s-p du tableau périodique. Les méthodes semiempiriques, de type CNDO-INDO, ont également été adaptées à l'étude des complexes des éléments de transition. Nous allons procéder à une brève revue de ces travaux. Les méthodes CNDO et INDO peuvent être considérées comme des extensions à l'ensemble des électrons de valence des techniques  $\Pi$  proposées en 1953 par R.Pariser, R.G.Parr [34] et J.A.Pople [35]. A notre connaissance, la première étude théorique, de type Pariser-Parr-Pople, des complexes des métaux de transition est due à B.Roos [36]. En 1966, cet auteur a appliqué à  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  et  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , une technique de type SCF, admettant l'approximation du recouvrement différentiel nul [34,35] mais ne tenant pas compte de tous les électrons de valence. Le procédé semiempirique de Roos ne peut donc pas être rangé parmi les techniques CNDO-INDO. Une technique de type CNDO, applicable aux complexes des métaux de transition a été proposée, en 1968, par J.P.Dahl, H.Johansen [37] et C.J.Ballhausen [38]. Au moyen de cette technique, ces auteurs ont étudié la structure des anions chromate et permanganate. D'autre part, C.A.L.Becker, J.P.Dahl et I.Trabjerg ont appliqué ce procédé aux complexes tétraédriques  $\text{TiCl}_4$  [39,40] et  $\text{VCl}_4$  [41]. D.A.Copeland et C.J.Ballhausen [42]

ont ultérieurement étudié  $VCl_4$  au moyen d'une version sans contrainte de spin du procédé de Dahl-Johansen-Ballhausen. Également D.A. Copeland [43] a appliqué cette technique CNDO sans contrainte de spin aux anions  $MnO_4^{2-}$  et  $CrO_4^{3-}$ . Une autre tentative pour mettre au point des techniques semiempiriques tenant compte de tous les électrons de valence, admettant l'approximation du recouvrement différentiel nul, et applicables aux complexes des métaux de transition, a été développée par R.D. Brown, B.H. James, M.F. O'Dwyer et K.R. Roby [44-49]. Ces auteurs ont utilisé les méthodes NDDO et MCZDO qui sont des variantes de CNDO. Les anions permanganate et chromate ont été étudiés, par ce groupe d'auteurs, au moyen de CNDO [50] et MCZDO [51]. Brown et ses collaborateurs [52] ont également examiné, dans le cadre CNDO, l'effet, sur les anions permanganate et chromate, du champ électrostatique créé par le réseau cristallin. Les techniques NDDO et MCZDO, même si elles admettent les approximations CNDO ou INDO, s'éloignent généralement de la formulation initiale de Pople-Santry-Segal. À partir de 1970, le groupe de D.W. Clack [53-57] a appliqué aux complexes des métaux de transition de la quatrième période une technique CNDO sans contrainte de spin, dont le formalisme prolonge directement celui de Pople et Coll.. En 1974, Clack [58] a développé dans le même esprit, une méthode INDO sans contrainte de spin et celle-ci a été appliquée [59-61] à de nombreux complexes. Dans la ligne des travaux de Clack, F. Choplin et G. Kaufman [62] ont proposé une méthode semiempirique appelée GTO-CNDO/2 utilisant une base d'OA gaussiennes. Cette méthode a été appliquée par J.Y. Saillard, D. Grandjean, F. Choplin et G. Kaufman [63] à une série de composés sandwich et semi-sandwich du chrome. En 1973, D.R. Truax, J.A. Geer et T. Ziegler [64-65] ont publié, sous le nom ODIN, une méthode admettant les approximations INDO mais ne contenant aucun paramètre empirique. Ce procédé INDO non empirique a été appliqué par Truax, Geer et Ziegler [66] à quelques halogénures du titane et du vanadium. Les études théoriques que nous venons de mentionner ne concernaient que les complexes des métaux de transition de la quatrième période. Divers auteurs ont, cependant, étendu la paramétrisation CNDO-INDO à quelques uns des éléments de transition des cinquième et

sixième périodes du tableau de Mendeleiev. Citons, parmi ces travaux, celui de W.M. Van der Lugt [67]. Cet auteur a décrit une technique INDO modifiée dans laquelle les intégrales coulombiennes bicentres sont déterminées empiriquement à l'aide de la formule de Dewar [68]. Van der Lugt a traité une série d'anions complexes du cuivre, du palladium, du platine et du rhodium. Des techniques CNDO ont également été utilisées par H. Kato et S. Sakaki [69-71] pour la détermination des OM de  $PdX_4^{2-}$  et  $PdX_6^{2-}$ . Signalons enfin que J.F. Labarre et son groupe [72-77] ont, récemment, entrepris une étude CNDO des complexes de Cr, Fe, Ni, Pd et Pt avec des coordinats phosphorés de type P(X,Y,Z). La technique CNDO/2 de ces auteurs s'inscrit dans la lignée de celle proposée par Clack, Hush et Yandle [55]; elle diffère du procédé de ces auteurs, par le fait que l'exposant des orbitales np du métal de transition est, dans chaque cas, optimisé par un ensemble de calculs moléculaires.

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons tenté de faire le point sur les diverses modifications et extensions des méthodes CNDO et INDO. Notre revue bibliographique ne prétend pas être exhaustive et nous renvoyons, pour les compléments souhaitables, aux ouvrages [78-82] traitant des méthodes semiempiriques tenant compte de tous les électrons de valence. *Un fait se dégage de notre revue bibliographique c'est qu'il n'existe aucune paramétrisation de type CNDO-INDO couvrant l'ensemble du tableau périodique de Mendeleiev. Ceci reste vrai lorsqu'on se restreint au bloc s-p ou au bloc d, des éléments de transition. Le travail présenté dans la première partie de ce mémoire constitue une tentative pour étendre la paramétrisation CNDO/2 de Pople, Santry et Segal [1-4] à tous les atomes de la classification périodique. Tout au long de cette première partie de notre travail et plus particulièrement lors de la recherche d'une paramétrisation acceptable, nous nous sommes laissés guider par l'idée suivante. Considérons une molécule MX; si X parcourt le tableau périodique alors que M reste invariant, les propriétés physicochimiques de MX présenteront une tendance à varier parallèlement à celles de X. C'est cette périodicité dans la variation des propriétés moléculaires qui fait tout*

l'intérêt, pour le chimiste, de la loi de Mendeleiev. Cette loi de périodicité constitue, avec la représentation des molécules par des formules développées, l'un des deux piliers de la chimie théorique non quantique. La relation entre les propriétés de X et de MX dépend essentiellement de la structure de MX ; structure dont la formule développée donne une représentation topologique. Dans son livre "Inorganic chemistry", R.T. Sanderson [83] a illustré de façon particulièrement claire, cette périodicité des propriétés moléculaires. Nous exigerons donc de notre paramétrisation CNDO/2 universelle (CNDO/2-U) qu'elle soit capable de reproduire cette périodicité. Une telle méthode, simple, applicable à n'importe quel type de composés et capable de traduire la loi périodique au niveau des propriétés moléculaires présente, à notre avis, un réel intérêt comme moyen de comparaison et de classement des faits chimiques, même si les valeurs qu'elle fournit, pour les diverses observables, s'éloignent des valeurs expérimentales. Nous présenterons dans le deuxième chapitre de ce mémoire, le formalisme et les résultats de cette méthode.

La deuxième partie de notre travail, et qui sera présentée dans le troisième chapitre de ce mémoire, sera consacrée à l'adaptation de la méthode CNDO/2-U à l'étude du diamagnétisme moléculaire. Pour situer le travail qu'on se propose de faire nous allons présenter une brève revue bibliographique de la question.

La théorie quantique du diamagnétisme moléculaire fut développée par J.H. Van Vleck [84] de 1927 à 1930. La formulation de Van Vleck, pour le calcul des susceptibilités diamagnétiques, repose sur la méthode des perturbations et nécessite la connaissance exacte des fonctions propres et des valeurs propres, en l'absence de champ magnétique, de tous les états stationnaires du système moléculaire traité. Dans la pratique, les diverses fonctions propres et énergies propres de l'hamiltonien total ne sont connues que de façon approchée et en nombre limité. Ainsi, le procédé de Van Vleck conduit à une susceptibilité non invariante par rapport au choix de l'origine des coordonnées. Après les travaux de Van Vleck, en 1937, [85] London réussit à adapter la méthode de Hückel au traitement du

diamagnétisme moléculaire et introduisit, à cette occasion, la notion d'orbitale atomique invariante de jauge (OAIJ). Une OAIJ peut être considérée comme une orbitale atomique approchée pour un atome isolé en présence de champ magnétique homogène et constant. London construisait les OM à l'approximation CLOA sur une base d'OAIJ et obtenait ainsi une susceptibilité de cycle strictement invariante dans une transformation de Jauge ou dans un changement d'origine. En 1941, H. Brooks [86] a reformulé la méthode de London en introduisant les recouvrements entre atomes chimiquement liés. La méthode de London a été appliquée, entre 1951 et 1953, à un grand nombre de systèmes conjugués par G. Berthier, M. Mayot, B. Pullman et A. Pullman [87-88] d'une part et R. McWeeny [89] d'autre part. Les OAIJ furent utilisées, en 1957, par J. A. Pople [90] dans une étude théorique de la constante d'écran magnétique liée aux protons de la molécule  $H_2$ . En 1958, la méthode de London a été adaptée au calcul des composantes du tenseur d'écran des protons liés à un système conjugué par J. A. Pople [91] et R. McWeeny [92]. Ces deux travaux marquèrent l'introduction des OAIJ dans l'étude théorique des déplacements chimiques. Pour tenter de donner une interprétation théorique à la systématique additive de P. Pascal [93], J. A. Pople [94] a développé une théorie générale du diamagnétisme moléculaire entre 1962 et 1965. J. Gayoso et A. Boucekkine ont montré [95], en 1971, que les susceptibilités et déplacement chimique  $\pi$  obtenus au moyen des méthodes de Hückel autocohérentes (MHAC) sont nettement meilleurs que ceux fournis par la simple méthode de Hückel. Ces auteurs ont, de plus, montré que l'invariance par rapport au choix de l'origine est strictement respectée, ce qui n'est pas toujours le cas avec des procédés plus élaborés. Signalons aussi les travaux récents du groupe de J. Hoarau [96-100] qui a adapté la méthode étendue de Hückel, R. Hoffman [101], au calcul des susceptibilités diamagnétiques et déplacements chimiques de RMN. Parmi les développements du diamagnétisme moléculaire réalisés dans le cadre de Hückel, l'on doit signaler également le calcul des hypersusceptibilités de cycle réalisé dernièrement dans notre laboratoire [102] par J. Gayoso et coll.

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté une revue des calculs, en méthode de Hückel et sur une base d'OAIJ, de diamagnétisme moléculaire. Dans ce paragraphe nous présenterons l'étude du diamagnétisme moléculaire à l'aide des méthodes semiempiriques. La méthode de Hartree-Fock-Roothaan peut être adaptée, sur une base d'OAIJ, à l'étude du magnétisme moléculaire. Les équations de Roothaan gardent la même forme qu'en l'absence de champ magnétique. Les difficultés apparaissent dans la mise en pratique d'un tel procédé. Ces difficultés sont liées au fait que la modification des OM dues à la présence du champ se répercute sur la matrice densité dans la restriction CLOA de Roothaan. Le problème n'est plus celui d'une perturbation classique car il n'est pas possible d'obtenir l'hamiltonien de Roothaan dépendant du champ en ajoutant un terme de perturbation à l'hamiltonien monoélectronique de ce système non perturbé. On dit qu'il y a couplage entre l'hamiltonien du système perturbé et les vecteurs propres. Divers auteurs ont développé des méthodes couplées de Hartree-Fock (CHF) applicables aux perturbations électriques [103-105] et magnétiques [106-109]. Les techniques CHF les plus connues sont celles proposées par G. G. Hall et A. Hardisson [106], R. M. Stevens, R. M. Pitzer et W. N. Lipscomb [110] et celle de G. Diercksen et R. McWeeny [111]. L'emploi de ces techniques CHF est laborieux, une méthode moins rigoureuse, dans laquelle le couplage est éliminé, est souvent utilisée. Cette méthode ne tenant pas compte du couplage entre l'hamiltonien et les vecteurs propres est appelée méthode des perturbation non couplée de Hartree-Fock (UHF) [112]. La première tentative pour reformuler la théorie de London à l'aide de UHF est due à D. W. Davies [113-114]. G. G. Hall et A. Hardisson [106] ont appliqué la théorie de London à une technique CHF semiempirique basée sur l'utilisation d'OM  $\pi$  localisées. Ces auteurs ont calculé les déplacements chimiques des protons. Une version autocohérente et non couplée de la méthode de London a été publiée par A. T. Amos et H. F. Roberts [115]. Ces auteurs calculent numériquement les susceptibilités  $\pi$ . La méthode semiempirique non couplée de Amos et Roberts a été appliquée à une série étendue de polyacènes par P. Lazzeretti et F. Taddei [116]. Une méthode non couplée et basée sur l'emploi d'OAIJ a été propo-

sée par Gayoso et Boucekkine [117]. Cette méthode semiempirique de Pople (SCF- $\pi$ ) a été appliquée, par ces auteurs, au calcul des susceptibilités  $\pi$  de quelques hydrocarbures conjugués alternants et non alternants. Des calculs SCF- $\pi$  couplés des susceptibilités  $\pi$  des polyacènes ont été étudiés par T.G. Edwards et R. Mc Weeny [118] ainsi que par Lazzeretti et Taddei [119]. La méthode SCF- $\pi$  et la technique des perturbations couplée de Hall et Hardisson ont été appliquées par C. Giessner-Prettre et B. Pullman [120] à l'étude du diamagnétisme  $\pi$  des hétérocycles conjugués d'intérêt biochimique. Ce travail a été repris et complété par Boucekkine et Gayoso [121] ces derniers ont effectué leurs calculs au moyen de la technique SCF de Stevens, Pitzer et Lipscomb [110] (SPL). Le diamagnétisme  $\pi$  des composés conjugués enneagonaux a été étudié par O. Ouamérali et J. Gayoso [122-124] au moyen d'une technique SCF- $\pi$  couplée de type SPL. Une étude analogue a été réalisée par B. Maouche et J. Gayoso [125, 126] sur une série étendue d'hétérocycles insaturés du bore et de l'azote.

Les OAIJ ont également été utilisées dans les méthodes semiempiriques tenant compte de tous les électrons de valence ou de tous les électrons. Ces méthodes permettent de traiter les propriétés magnétiques de toute la molécule et non pas du système  $\pi$  seulement. Les méthodes CNDO et INDO, sur une base d'OAIJ, ont été appliquées en 1969 par W.R. Bley [127] à la détermination des susceptibilités diamagnétiques moyennes et des anisotropies des molécules diatomiques. Ce travail a été étendu, en 1978, par Boucekkine et Gayoso [128, 129] à quelques hydrocarbures saturés et insaturés dont le plus volumineux est le benzène. Ces auteurs ont tenu compte des intégrales bicentres qui étaient négligées dans le procédé de Bley et ils ont discuté l'origine de l'anisotropie du benzène perpendiculairement au plan de cette molécule. D'autre part A. Boucekkine [130] a appliqué le procédé de Bley, en modifiant la paramétrisation CNDO/2, à une série de cinq composés organiques (benzène, fulvène, pyridine, pyrrole et furanne). La méthode CNDO/LD développée par J. Gayoso [131] a été adaptée au magnétisme moléculaire par M. Nait Achour et A. Boucekkine [132]. La méthode CNDO/2 a également

été utilisée dans les calculs des susceptibilités moléculaires non basées sur l'emploi d'OAIJ. C'est ainsi que A.J.Sadlej [133] a traité une série de molécules diatomiques au moyen de la technique de perturbation variation proposée par M.Karplus et H.Kolker [134]. Signalons que ces calculs ne sont pas strictement indépendants du choix de l'origine. La méthode CNDO a aussi été utilisée dans les calculs des polarisabilités électriques [135,136] à l'aide des méthodes de perturbation. Signalons enfin les travaux, réalisés dans notre laboratoire, par T.Benlecheb [137] et A.Outafout [138]. Le premier travail porte sur l'utilisation du diamagnétisme moléculaire, en méthode *ab initio*, basé sur l'emploi de Gaussiennes sphériques flottantes invariantes de jauge. Le second est une extension du calcul des susceptibilités et hypersusceptibilités  $\pi$  des composés conjugués.

A notre connaissance, la technique des perturbations couplée (CHF) de Diercksen et McWeeny [111] n'a jamais été appliquée à la méthode CNDO/2 pour l'étude du diamagnétisme moléculaire. Cette méthode est itérative mais ne nécessite pas la résolution d'un système linéaire qui demande beaucoup de place en mémoire de l'ordinateur. *Nous nous proposons d'appliquer cette technique des perturbations à la méthode CNDO/2-U pour le calcul des susceptibilités diamagnétiques et des anisotropies de quelques molécules organiques et minérales.* Le procédé que nous proposons présente un double intérêt, on pourra étudier le diamagnétisme moléculaire de composés de grande dimension et formés d'atomes appartenant à n'importe quelle période du tableau périodique car la paramétrisation que nous proposons dans le deuxième chapitre (CNDO/2-U) couvre l'ensemble du tableau de Mendeleiev.

# BIBLIOGRAPHIE

## DU PREMIER CHAPITRE

-O-O-O-O-O-O-O-O-

- 1- J.A.Pople, D.P.Santry et G.A.Segal-J.Chem.Phys., 43, S129 (1965).
- 2- J.A.Pople et G.A.Segal-J.Chem.Phys., 43, S136 (1965).
- 3- J.A.Pople et G.A.Segal-J.Chem.Phys., 44, 3289 (1966).
- 4- D.P.Santry et G.A.Segal-J.Chem.Phys., 47, 158 (1967).
- 5- J.A.Pople, D.L.Beveridge et P.A.Dobosh-J.Chem.Phys., 47, 2026 (1967).
- 6- S.Katagiri et C.Sandorfy-Theoret.Chim.Acta, 4, 203 (1966).
- 7- K.B.Wiberg-J.Amer.Chem.Soc., 90, 59 (1968).
- 8- P.A.Clark et J.L.Ragle-J.Chem.Phys., 48, 4235 (1968); 46, 4235 (1967)
- 9- P.A.Clark- J.Chem.Phys., 48, 4795 (1968).
- 10- P.M.Kuznesof et D.F.Shriver-J.Amer.Chem.Soc., 90, 1683 (1968).
- 11- H.W.Kroto et D.P.Santry-J.Chem.Phys., 47, 792 (1967); 47, 2736 (1967)
- 12- J.M.Sichel et M.A.Whitehead-Theoret.Chim.Acta, 7, 32 (1967); 11, 220 (1968); 11, 239 (1968); 11, 254 (1968); 11, 263 (1968).
- 13- J.M.Sichel-Ph.D.Thesis, McGill University, Montréal, Canada (1967)
- 14- N.Mataga et K.Nishimoto-Z.Physik.Chem., 13, 140 (1957).
- 15- K.Ohno-Theoret.Chim.Acta, 2, 219 (1964).
- 16- D.T.Clark-Theoret.Chim.Acta, 10, 111 (1968).
- 17- R.J.Boyd et M.A.Whitehead-J.Chem.Soc.(A), 2598 (1969); J.C.S. Dalton, 73 (1972); 78 (1972); 81 (1972).
- 18- H.Fisher et H.Kollmar-Theoret.Chim.Acta, 12, 344 (1968); 13, 213 (1969).
- 19- J.Sadlej-Acta Phys.Polon., 35, 829 (1969); J.Sadlej et Z.Kecki-Roczniki Chem., 43, 2131 (1969).
- 20- A.J.Sadlej et J.Sadlej-Acta Phys.Polon., 35, 195 (1970).
- 21- P.O.Löwdin-J.Chem.Phys., 18, 365 (1950).
- 22- J.Del Bene et H.H.Jaffe-J.Chem.Phys., 48, 1807 (1968); 48, 4050 (1968); 49, 1221 (1968).
- 23- G.Pfister-Guillaudo, D.Gonbeau et J.Deschamp-J.Mol.Struct., 14, 81 (1972).
- 24- J.Kroner et D.Proch-Tetrahedron letters, 2537 (1972).
- 25- G.Kuehnlenz et H.H.Jaffé-J.Chem.Phys., 58, 2238 (1973).

- 26- K.W.Schulte et A.Schweig-Theoret.Chim.Acta,33,19(1974).
- 27- J.Ridley et M.Zerner-Theoret.Chim.Acta,32,111(1973).
- 28- D.R.Salahub et C.Sandorfy-Theoret.Chim.Acta,20,227(1971);  
Chem.Phys.Letters,8,71(1971).
- 29- D.R.Salahub-Theoret.Chim.Acta,22,325(1971);22,330(1971).
- 30- A.Das Gupta et S.Huzinaga-Theoret.Chim.Acta,35,329(1974).
- 31- D.N.Nanda et P.T.Narasimhan-Int.J.Quant.Chem.,8,451(1974).
- 32- H.L.Hase et A.Schweig-Theoret.Chim.Acta,31,215(1973).
- 33- H.L.Hase,A.Schweig,H.Hahn et J.Radloff-Tetrahedron,29,475(1973)
- 34- R.Pariser et R.G.Parr-J.Chem.Phys.,21,466(1953);21,767(1953).
- 35- J.A.Pople-Trans.Faraday Soc.,49,1375(1953).
- 36- B.Ross-Acta Chem.Scand.,20,1673(1966).
- 37- J.P.Dahl et H.Johansen-Theoret.Chim.Acta,11,8(1968);11,26(1968)
- 38- J.P.Dahl et C.J.Ballhausen-Advances in Quantum Chem.(Edité par  
P.O.Löwdin),4,170(1968).
- 39- C.A.L.Becker,C.J.Ballhausen et I.Trabjerg,Theoret.Chim.Acta,  
13,355(1969).
- 40- C.A.L.Becker et J.P.Dahl-Theoret.Chim.Acta,14,26(1969).
- 41- C.A.L.Becker et J.P.Dahl-Theoret.Chim.Acta,19,135(1970).
- 42- D.A.Copeland et C.J.Ballhausen-Theoret.Chim.Acta,20,317(1971).
- 43- D.A.Copeland-Theoret.Chim.Acta,32,41(1973).
- 44- R.D.Brown,B.H.James,M.F.O'Dwyer et K.R.Roby-Chem.Phys.Letters,  
1,459(1967).
- 45- R.D.Brown,M.F.O'Dwyer et K.R.Roby-Theoret.Chim.Acta,11,1(1968)
- 46- R.D.Brown et J.B.Peel-Austral.J.Chem.,21,2605(1968);21,2617  
(1968).
- 47- R.D.Brown et K.R.Roby-Theoret.Chim.Acta,16,175(1970);16,194  
(1970);16,278(1970);16,291(1970).
- 48- R.D.Brown et P.G.Burton-Theoret.Chim.Acta,18,309(1970).
- 49- R.D.Brown,B.H.James et M.F.O'Dwyer-Theoret.Chim.Acta,17,264  
(1970).
- 50- R.D.Brown,T.J.V.Quade et M.F.O'Dwyer-Theoret.Chim.Acta,17,  
279(1970)
- 51- R.D.Brown,B.H.James et M.F.O'Dwyer-Theoret.Chim.Acta,17,362  
(1970).
- 52- R.D.Brown,B.H.James et M.F.O'Dwyer-Theoret.Chim.Acta,19,45  
(1970).
- 53- G.C.Allen et D.W.Clack-J.Chem.Soc.(A),2668(1970).
- 54- D.W.Clack et M.S.Farrimond-Theoret.Chim.Acta,19,373(1970).

- 55- D.W.Clack, N.S.Hush et J.R.Yandle-J.Chem.Phys., 57, 3503(1972).
- 56- D.W.Clack et M.S.Farrimond-J.Chem.Soc. (A), 299(1971).
- 57- G.C.Allen, D.W.Clack et M.S.Farrimond-J.Chem.Soc. (A), 2728(1971)
- 58- D.W.Clack-Mol.Phys., 27, 1513(1974).
- 59- D.W.Clack-Theoret.Chim.Acta, 35, 157(1974).
- 60- D.W.Clack et W.Smith-J.Chem.Soc., Dalton, 2015(1974); Mol.Phys., 29, 1615(1975); Theoret.Chim.Acta, 36, 87(1974); Inorg.Nucl.Chem. Letters, 10, 601(1974).
- 61- D.W.Clack et M.Monshi-Mol.Phys., 31, 1607(1976); J.Organomet. Chem., C41, 116(1976); Inorg.Chim.Acta, 22, 261(1977).
- 62- F.Choplin et G.Kaufmann-Theoret.Chim.Acta, 25, 54(1972).
- 63- J.Y.Saillard, D.Grandjean, F.Choplin et G.Kaufmann-J.Mol.Struct. 23, 363(1974).
- 64- D.R.Truax, J.A.Geer et T.Ziegler-J.Chem.Phys., 59, 6662(1973).
- 65- T.Ziegler-Acta Chem.Scand., 1974.
- 66- D.R.Truax, J.A.Geer et T.Ziegler-Theoret.Chim.Acta, 33, 299(1974)
- 67- W.Th.A.M.Van der Lugt-Int.J.Quant.Chem., 6, 859(1972).
- 68- N.C.Baird et M.J.S.Dewar-J.Chem.Phys., 50, 1262(1969).
- 69- H.Kato-Bull.Chem.Soc.Japan, 44, 348(1971).
- 70- S.Sakaki et H.Kato-Theoret.Chim.Acta, 30, 152(1973).
- 71- S.Sakaki-Theoret.Chim.Acta, 30, 159(1973).
- 72- A.Serafini, J.M.Savariault, P.Cassoux et J.F.Labarre-Theoret. Chim.Acta, 36, 241(1975).
- 73- A.Serafini, M.Pelissier, J.M.Savariault, P.Cassoux et J.F.Labarre Theoret.Chim.Acta, 39, 229(1975).
- 74- J.M.Savariault, A.Serafini, M.Pelissier et P.Cassoux-Theoret. Chim.Acta, 42, 155(1976).
- 75- J.M.Savariault et J.F.Labarre-Theoret.Chim.Acta, 42, 207(1976).
- 76- J.M.Savariault et J.F.Labarre-Inorg.Chim.Acta, 19, 53(1976).
- 77- J.M.Savariault-Thèse de Doctorat d'Etat, Toulouse, Université Paul Sabatier(1975).
- 78- O.Sinanoglu et K.B.Wiberg-Sigma Molecular Orbital Theory, Yale University-Press, New Haven et London(1970).
- 79- R.Daudel et C.Sandorfy-Semiempirical wave-calculations on poly-atomic molecules, Yale University-Press, New-Haven; London(1971).
- 80- J.A.Pople et D.L.Beveridge-Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New-York(1970).
- 81- G.Klopman et B.O'Leary-All valence electrons SCF Calculations, Fortschritte der Chemischen Forschung, Band 15; Heft 4, Springer Verlag, Berlin (1970).

- 82- J.N.Murrell et A.J.Harget-Semiempirical SCF Molecular-Orbital Theory of Molecules, Wiley-Interscience, New-York (1972).
- 83- R.T.Sanderson-Inorganic Chemistry, Reinhold, New-York (1967).
- 84- J.H.VanVleck-The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford, Oxford University-Press (1932).
- 85- F.London-J.Phys.Radium, 8, 397(1937); C.R.Ac.Sc.Paris, 28, 205 (1937); J.Chem.Phys., 5, 837(1937).
- 86- H.Brooks-J.Chem.Phys., 9, 463(1941).
- 87- M.Mayot, G.Berthier, B.Pullman-J.Phys.Radium, 12, 652(1951); G.Berthier, M.Mayot, et B.Pullman-J.Phys.Radium, 12, 717(1951); 13, 15 (1952); J.Chim.Physique, 50, 176(1953).
- 88- B.Pullman et A.Pullman-Les théories électroniques de la chimie organique, Paris, Masson (1952).
- 89- R.McWeeny-Proc.Phys.Soc. (London), A64, 92(1951); A65, 839(1952).
- 90- J.A.Pople-Proc.Roy.Soc. (London), A239, 541(1957); A239, 550(1957).
- 91- J.A.Pople-Mol.Phys., 1, 175 (1958).
- 92- R.McWeeny-Mol.Phys., 1, 311 (1958).
- 93- P.Pascal-Ann.Chim.Phys., 19, 5(1910); 25, 289(1912); 29, 218(1913).
- 94- J.A.Pople-J.Chem.Phys., 37, 53(1962); 37, 60(1962); 38, 1276(1963); 41, 2559(1964); A.F.Fergusson et J.A.Pople-J.Chem.Phys., 42, 1560, (1965).
- 95- J.Gayoso et A.Boucekkine-C.R.Ac.Sc.Paris, C272, 184 (1971); A.Boucekkine et J.Gayoso-C.R.Ac.Sc.Paris, C274, 358 (1972).
- 96- M.Pesquer, J.M.Tauzia, L.Caralp et J.Hoarau-J.Chim.Phys., 69, 50 (1972).
- 97- J.Hoarau-dans Localisation and Delocalisation in Quantum Chemistry, O.Chalvet, R.Daudel, S.Diner et J.P.Malrieu (Eds), D.Reidel, Dordrecht-Holland, p.265 à 282 (1975).
- 98- L.Ducasse, J.Hoarau et M.Pesquer-Mol.Phys., 40, 1429 (1980).
- 99- M.Pesquer, J.Hoarau, L.Caralp et L.Ducasse-J.Chem.Phys., 70, 1671 (1979).
- 100- L.Ducasse, J.Hoarau et M.Pesquer-Theo.Chem. (1981).
- 101- R.Hoffman-J.Chem.Phys., 39, 1397(1963).
- 102- J.Gayoso, B.Maouche, O.Ouamérali et A.Baba-Ahmed, Int.J.Quant. Chem., 18, 117 (1980).
- 103- A.Dalgarno-Proc.Roy.Soc. (London), A251, 282 (1959).
- 104- P.W.Langhoff, M.Karplus et R.P.Hurst-J.Chem.Phys., 44, 505 (1966)
- 105- S.Fraga et G.Malli-Many electrons systems: properties and interactions, Philadelphie, Saunders (1968).
- 106- G.G.Hall et A.Hardisson-Proc.Roy.Soc. (London), A268, 328 (1962).

- 107- J.I.Musher-J.chem.Phys., 46, 369 (1967).
- 108- A.T.Amos et J.I.Musher-Mol.Phys., 13, 509 (1967).
- 109- L.N.Mulay et E.A.Boudreaux (Eds)-Theory and applications of Molecular diamagnetism, Wiley-Interscience, New-York (1976).
- 110- R.M.Stevens, R.M.Pitzer et W.N.Lipscomb-J.chem.Phys., 40, 2238 (1964).
- 111- G.H.F.Diercksen et R.McWeeny-J.Chem.Phys., 44, 3554 (1966).
- 112- J.I.Musher-J.Chem.Phys., 46, 369 (1967).
- 113- D.W.Davies-Trans.Faraday Soc., 57, 2081 (1961); Chem.Comm., 258 (1965).
- 114- D.W.Davies-The theory of the electric and magnetic properties of molecules, Wiley (1967), p. 121.
- 115- A.T.Amos et H.G.F.Roberts-J.Chem.Phys., 50, 2375 (1969); Theoret. Chim.Acta, 13, 421 (1969).
- 116- P.Lazzeretti et F.Taddei-J.C.S.Faraday II, 68, 839 (1972).
- 117- J.Gayoso et A.Boucekkine-C.R.Acad.Sc.Paris, B284, 463 (1977).
- 118- T.G.Edwards et R.McWeeny-Chem.Phys.Letters, 10, 283 (1971).
- 119- P.Lazzeretti et F.Taddei-J.C.S.Faraday II, 68, 1825 (1972).
- 120- C.Giessner-Prettre et B.Pullman-C.R.Acad.Sc., 266D, 933 (1968).
- 121- A.Boucekkine et J.Gayoso-C.R.Acad.Sc.Paris, 288C, 307 (1979).
- 122- O.Ouamérali-Thèse de 3ème Cycle, Alger, USTHB (1979).
- 123- O.Ouamérali-Thèse de Doctorat d'Etat, Alger, USTHB (1983).
- 124- J.Gayoso et O.Ouamérali-Rev.Roum.Chim., 26, 1035 (1981).
- 125- B.Maouche-Thèse de Doctorat d'Etat, Alger, USTHB (1983).
- 126- B.Maouche, J.Gayoso et O.Ouamérali-Rev.Roum.Chim. (1984).
- 127- W.R.Bley-Mol.Phys., 16, 303 (1969); 20, 491 (1971).
- 128- A.Boucekkine-Thèse de Doctorat d'Etat, Alger (1977).
- 129- A.Boucekkine et J.Gayoso-J.Chim.Phys., 75, 16 (1978).
- 130- A.Boucekkine-Int.J.Quant.Chem., 18, 193 (1980).
- 131- J.Gayoso-Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI (1973).
- 132- M.Nait Achour et A.Boucekkine-Communication au 11ème Congrès de Chimie Théorique, Pau (Sept. 1980).
- 133- A.J.Sadlej-Mol.Phys., 20, 593 (1971).
- 134- M.Karplus et H.J.Kolker-J.Chem.Phys., 38, 1263 (1963); 39, 2011 (1963); 41, 1259 (1964).
- 135- E.Norby Svendsen et T.Stroyer-Hansen, Theoret.Chim.Acta, 45, 53 (1977).
- 136- D.Rinaldi et J.L.Rivail-Theoret.Chim.Acta, 32, 243 (1974).
- 137- T.Benlecheb-Thèse de Magister, USTHB Alger (1983).
- 138- A.Outafout - Thèse de Magister, USTHB Alger (1984).

## II- LA METHODE CNDO/2 UNIVERSELLE ( CNDO/2-U )

### 1°- I N T R O D U C T I O N

La méthode CNDO/2 proposée en 1965 et 1966 par J.A.POPLE, D.P.SANTRY et G.A.SEGAL [1-5] a marqué le début du développement et de l'application en chimie théorique des méthodes semiempiriques tenant compte de tous les électrons de valence. Le cadre de cette méthode est celui de Hartree-Fock-Roothaan mais les intégrales, intervenant dans les éléments de la matrice hamiltonienne monoélectronique, sont évaluées de façon approchée et en faisant généralement appel à des formules empiriques. L'intérêt des méthodes semiempiriques réside dans leur simplicité d'application. Le temps machine consommé lors du traitement d'une molécule est toujours très inférieur à celui qui est nécessaire pour un calcul de type ab initio. En conséquence, un calcul semiempirique est toujours, du point de vue prix, très bon marché par rapport à un calcul de type ab initio. Les méthodes semiempiriques présentent un très gros avantage chaque fois qu'il s'agit de réaliser un travail théorique portant sur un grand nombre de composés; aussi leur emploi est très particulièrement recommandé chaque fois qu'on s'intéresse à la variation d'une grandeur physicochimique le long d'une série de molécules. Mais ces méthodes semiempiriques ne sont pas seulement un moyen de comparaison; elles permettent également des prévisions quantitatives, pour un certain nombre de grandeurs physicochimiques, pourvu que les paramètres utilisés aient été correctement choisis.

La paramétrisation CNDO/2 de Pople, Santry et Segal ne s'étend qu'aux atomes des trois premières périodes du Tableau de Mendeleiev. Par ailleurs, la méthode CNDO/2 proposée par ces auteurs présente un certain nombre de défauts. Les énergies d'atomisation et les énergies des transitions électroniques sont, en particulier, assez fortement surestimées. Divers auteurs ont cherché à améliorer et à étendre la paramétrisation de Pople, Santry et Segal. *Un fait se*

dégage de notre revue bibliographique [6] c'est qu'il n'existe aucune paramétrisation de type CNDO couvrant l'ensemble du tableau périodique. Le travail présenté dans ce chapitre constitue une tentative pour étendre la méthode CNDO/2 à tous les atomes de la classification périodique. Tout au long de ce travail et plus particulièrement lors de la recherche d'une paramétrisation acceptable, nous nous sommes laissés guider par l'idée suivante: considérons une molécule MX, si X parcourt le tableau périodique alors que M reste invariant, les propriétés physicochimiques de MX présenteront une tendance à varier parallèlement à celles de X. Cette périodicité dans la variation des propriétés moléculaires constitue l'intérêt, pour le chimiste, de la loi de Mendeleiev. Cette loi périodique est, avec la représentation des molécules à l'aide des formules développées, l'un des deux piliers de la chimie théorique non quantique. La relation entre les propriétés de X et de MX dépend essentiellement de la structure de MX; structure dont la formule développée, donne une représentation topologique. Dans son livre "Inorganic chemistry", R.T. Sanderson [7] a illustré, de façon particulièrement claire, cette périodicité des propriétés moléculaires. Nous exigeons donc de notre paramétrisation CNDO/2 étendue qu'elle soit capable de reproduire cette périodicité. Une telle méthode, simple, applicable à n'importe quel type de composés et capable de traduire la loi périodique au niveau des propriétés moléculaires, présente, à notre avis, un réel intérêt comme moyen de comparaison et de classement des faits chimiques, même si les valeurs qu'elle fournit, pour les diverses observables, s'éloignent des valeurs exactes. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons le formalisme ainsi que quelques résultats obtenus au moyen de notre méthode.

## 2°- FORMALISME ET PARAMETRISATION

Le formalisme de la méthode CNDO/2-U ne diffère pas fondamentalement de celui de CNDO/2. Quelques points particuliers apparaissent cependant, dus essentiellement au fait que CNDO/2-U doit être applicable aux éléments du bloc sp comme à ceux du bloc d.

A - UTILISATION DE LA NOTION D'ATOME FICTIF:

L'hamiltonien d'un système polyélectronique s'écrit:

$$H(1,2,\dots,n) = \sum_{\mu=1}^n h(\mu) + \sum_{\mu>\nu}^n \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \quad (\text{II-1a})$$

$n$  est le nombre d'électrons du système et  $h(\mu)$  l'opérateur hamiltonien de l'électron  $\mu$  supposé seul dans le champ des noyaux, il est défini par:

$$h(\mu) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(\mu) - \sum_{S=1}^N V_S(\mu) \quad (\text{II-1b})$$

$N$  étant le nombre d'atomes et  $V_S(\mu)$  le potentiel exercé par le noyau  $S$  sur l'électron  $\mu$ . Si les orbitales moléculaires (OM) sont développées sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA), les équations de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) auront la forme [2,3] matricielle suivante:

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{C}_k = \mathbf{e}_k \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{C}_k \quad (\text{II-2a})$$

Ces équations déterminent les vecteurs  $\mathbf{C}_k$  des coefficients  $C_{ki}$  associés à chaque OM  $\psi_k$  ainsi que les énergies  $e_k$  correspondantes.

$$F_{rs} = h_{rs} + \sum_t \sum_u p_{tu} (\langle \phi_r^* \phi_s | \phi_t \phi_u^* \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_r^* \phi_t | \phi_s \phi_u^* \rangle) \quad (\text{II-2b})$$

$\mathbf{S}$  est la matrice des recouvrements dont les éléments sont donnés par:

$$S_{rs} = \langle \phi_r^*(\mu) | \phi_s(\mu) \rangle \quad (\text{II-2c})$$

et:

$$h_{rs} = \langle \phi_r^*(\mu) | h(\mu) | \phi_s(\mu) \rangle \quad (\text{II-2d})$$

$p_{tu}$  sont les éléments de la matrice des densités électroniques et des ordres de liaisons.

L'approximation au recouvrement différentiel nul (RDN ou NDO en anglais) introduite par R.G.Parr [8] peut être formulée par:

$$\phi_r^*(\mu) \cdot \phi_s(\mu) \cdot d\tau_\mu = \delta_{rs} \phi_r^*(\mu) \cdot \phi_s(\mu) \cdot d\tau_\mu \quad (\text{II-3a})$$

Cette approximation permet d'annuler toutes les intégrales biélectroniques non coulombiennes et toutes les intégrales de recouvre-

ment  $\langle \phi_r^* \phi_s | \phi_t \phi_u^* \rangle = \delta_{rs} \delta_{tu} \langle \phi_r^* \phi_s | \phi_t \phi_u^* \rangle = \langle \phi_r^* \phi_r | \phi_t \phi_t^* \rangle = \gamma_{rt}$  (II-3b)

$$\langle \phi_r^* | \phi_s \rangle = \delta_{rs} \quad (\text{II-3c})$$

L'utilisation de l'approximation RDN (II-3a) transforme la matrice  $S$  en la matrice unité, ainsi les équations (II-2a) prennent la forme suivante:

$$F \cdot C_k = e_k \cdot C_k \quad (\text{II-4a})$$

$$F_{rs} = h_{rs} - \frac{1}{2} P_{sr} \gamma_{rs} + \delta_{rs} \sum_{t \neq r} P_{tt} \gamma_{rt} \quad (\text{II-4b})$$

Les équations (II-4) ainsi obtenues ne sont plus invariantes dans une transformation unitaire (hybridation ou rotation des trièdres locaux). L'introduction du RDN a détruit l'invariance des équations HFR. Pople [1,2] a montré qu'une telle invariance peut être rétablie simplement au moyen d'une approximation supplémentaire caractéristique de la méthode CNDO:

Quelque soit l'OA  $\phi_r$  de l'atome R:  $\gamma_{r(R)r(R)} = \gamma_{RR}$  (II-5a)

Quelque soit l'OA  $\phi_r$  de l'atome R et

quelque soit l'OA  $\phi_s$  de l'atome S:  $\gamma_{r(R)s(S)} = \gamma_{RS}$  (II-5b)

On supposera ainsi que les intégrales biélectroniques coulombiennes  $\gamma_{rs}$  ne dépendent pas de la nature des OA  $\phi_r$  et  $\phi_s$  mais seulement de celle des atomes R et S portant, respectivement, ces OA.

Dans le cadre de la méthode CNDO/2 de Pople-Santry-Segal [1,2] à toutes les OA nspnd d'un atome R correspond la même intégrale  $\gamma_{RR}$ . La méthode CNDO/2 proposée par ces auteurs n'est applicable qu'aux atomes des trois premières périodes du tableau de Mendeleiev. Les OA (n-1)d n'interviennent donc pas dans la méthode CNDO/2 de Pople-Santry-Segal. Les OA (n-1)d interviennent par contre dans la méthode CNDO/2-U que nous proposons, lorsque l'atome R considéré est un élément de transition noté T. Si  $T_{(n-1)}$  et  $T_n$  représentent les niveaux (n-1)d et nspnd alors pour chaque atome de transition T, nous distinguerons trois intégrales coulombiennes monocentres de valeurs différentes, celle  $\gamma_{T_{(n-1)}T_{(n-1)}}$  correspondant à la

répulsion entre deux électrons de la sous couche  $(n-1)d$ , celle de  $\gamma_{T_n T_n}$  correspondant à la répulsion entre deux électrons de la couche externe  $nsnpnd$  et  $\gamma_{T_n T_{(n-1)}}$  traduisant enfin la répulsion entre un électron de la couche  $nsnpnd$  et un électron de la sous couche  $(n-1)d$ .

Par ailleurs, le potentiel créé par un élément de transition sur un électron  $\mu$

$$V_T(\mu) = Z_T \cdot \frac{e^2}{r_T(\mu)} \quad (\text{II-6a})$$

où  $Z_T$  est le nombre d'électron de valence de l'atome T (élément de transition) sera décomposé en deux parties correspondant respectivement aux charges de cœur créées par  $T_{(n-1)}$  et  $T_n$  car:

$$Z_T = Z_{T_{(n-1)}} + Z_{T_n} \quad (\text{II-6b})$$

Ainsi le potentiel (II-6a) se décomposera en deux termes:

$$V_T(\mu) = V_{T_{(n-1)}}(\mu) + V_{T_n}(\mu) \quad (\text{II-6c})$$

Compte tenu du fait que l'opérateur intégration est linéaire, on peut décomposer aussi l'intégrale  $\langle \phi_r^* | V_T | \phi_r \rangle$  en une somme de deux intégrales:

$$\langle \phi_r^* | V_T | \phi_r \rangle = \langle \phi_r^* | V_{T_{(n-1)}} | \phi_r \rangle + \langle \phi_r^* | V_{T_n} | \phi_r \rangle \quad (\text{II-6d})$$

On admettra que le procédé de Pople et Segal [2], peut être étendu aux intégrales intervenant dans (II-6d); si  $\phi_r$  est une OA de l'atome R du bloc s-p on aura:

$$\langle \phi_r^* | V_{T_{(n-1)}} | \phi_r \rangle = Z_{T_{(n-1)}} \cdot \gamma_{RT_{(n-1)}} \quad (\text{II-7a})$$

et

$$\langle \phi_r^* | V_{T_n} | \phi_r \rangle = Z_{T_n} \cdot \gamma_{RT_n} \quad (\text{II-7b})$$

Dans notre modèle, l'intégrale  $\langle \phi_r^* | V_S | \phi_r \rangle$  peut avoir six formes différentes [6] car aussi bien l'atome S que l'atome R, qui porte l'OA  $\phi_r$ , peuvent être soit des éléments de transition soit des éléments du bloc s-p.

Nous avons commencé [6] par reformuler les équations CNDO/2 avec le formalisme précédant. L'introduction des éléments de transition

affecte la forme des équations CNDO/2, cependant, d'importantes modifications seront nécessaires à apporter dans le programme de calcul. En effet, nous avons obtenu trois formes possibles pour  $F_{rr}$  et dix pour  $F_{rs}$  [6]. Nos équations diffèrent de celles de Pople du fait qu'elles contiennent des termes supplémentaires d'interaction entre électrons  $(n-1)d$  et ceux de  $ns\ np\ nd$ .

Nous avons cherché à éviter ces importantes modifications dans le programme. Un examen attentif, des diverses formules de  $F_{rr}$  et  $F_{rs}$  ainsi obtenues, montre qu'il est possible de conserver, pour notre méthode CNDO/2-U, le même formalisme que celui de CNDO/2. Il suffit, pour cela, de considérer que chaque élément de transition  $T$  résulte de la superposition de deux atomes fictifs  $T_{n-1}$  et  $T_n$  ayant les mêmes coordonnées spatiales.  $T_{n-1}$  fournira à la base les OA  $(n-1)d$  et  $T_n$  celles des sous couches  $ns\ np\ nd$ . La matrice  $F$  sera définie de la même manière qu'en méthode CNDO/2:

$$F_{rr} = \chi_{rr} + ((Q_R - Z_R) - \frac{1}{2}(P_{rr} - 1)) \cdot \gamma_{RR} + \sum_{S \neq R} (Q_S - Z_S) \gamma_{RS} \quad (\text{II-8a})$$

$$F_{rs} = \frac{1}{2} (\beta_R^\circ + \beta_S^\circ) \cdot S_{rs} - \frac{1}{2} P_{rs} \cdot \gamma_{RS} \quad (\text{II-8b})$$

$Q_R$  indique la densité électronique totale de l'atome  $R$ ,  $\chi_{rr}$  indique l'électronégativité de Mulliken de l'OA  $\phi_r$  et  $\beta_R^\circ$  un paramètre empirique caractérisant l'atome  $R$  en méthode CNDO/2. Enfin, on peut remarquer que l'énergie de répulsion entre coeurs peut être calculée simplement:

$$\frac{Z_R Z_T}{d_{RT}} e^2 = \left[ \frac{Z_R Z_T}{d_{RT}} (n-1) + \frac{Z_R Z_T}{d_{RT}} \right] e^2 \quad (\text{II-9a})$$

puisque l'atome de transition  $T$  se comporte comme une superposition de deux atomes fictifs. L'énergie totale de répulsion entre coeurs est donnée par:

$$E_N = \sum_{\substack{R \neq S \\ d_{RS} \neq 0}} \frac{Z_R Z_S}{d_{RS}} e^2 \quad (\text{II-9b})$$

Dans l'équation précédente  $d_{RS} \neq 0$  exprime le fait que nous ne devons pas tenir compte de la répulsion entre 2 coeurs ayant les mêmes coordonnées, par exemple  $T_{n-1}$  et  $T_n$ .

En conclusion, l'on peut dire que l'utilisation des atomes fictifs nous a permis de conserver les équations CNDO/2 pour notre méthode. Ce formalisme peut être étendu aux Lanthanides, nous aurons trois atomes fictifs  $T_{n-2}$  ;  $T_{n-1}$  et  $T_n$  pour les niveaux respectifs  $(n-2)f$ ,  $(n-1)d$  et  $nsnpnd$ .

## B - CALCUL DES INTEGRALES EN METHODE CNDO/2-U:

Nous avons utilisé, comme en méthode CNDO/2, une base d'OA réelles de Slater. Ces orbitales sont définies [9-12] par:

$$\Phi_{n^*, l, m}(r, \theta, \varphi) = R_{n^*}(r) \cdot \Theta_{l, m}(\theta) \cdot \phi_m(\varphi) \quad (\text{II-10})$$

Ces OA s'expriment, pour la 4ème et 6ème période [13], en fonction d'un nombre quantique effectif  $n^*$  non entier:  $n^*$  est égal, respectivement, à 3,7 et 4,2 pour la 4ème et 6ème période.

L'extension de la méthode CNDO/2, à l'ensemble des éléments du tableau périodique, nécessite l'extension du calcul des intégrales de recouvrement et des intégrales coulombiennes. Une difficulté supplémentaire apparaît lors du calcul de ces intégrales pour les éléments des 4ème et 6ème périodes dont le nombre quantique  $n^*$  est non entier. Nous présenterons ce paragraphe en trois parties, la première sera consacrée au calcul des intégrales de recouvrement, la deuxième sera consacrée au calcul des intégrales coulombiennes et la dernière partie sera consacrée à l'étude de ces intégrales pour les éléments ayant un nombre quantique non entier.

### a) - Calcul des intégrales de recouvrement:

L'approximation RDN élimine la matrice  $S$  (des recouvrement) des équations de Hartree-Fock-Roothaan (II-2a). Cependant, malgré l'utilisation de l'approximation RDN, la méthode CNDO/2 utilise la matrice des recouvrements puisque l'élément  $S_{rs}$  intervient dans l'expression de  $F_{rs}$  (II-8b). Le programme de calcul CNDO/2 proposé par Pople et Beveridge [14] utilise, pour ce type d'intégrales, des formules analytiques de type Mulliken. L'introduction des OA des 4ème, 5ème et 6ème périodes va augmenter considérablement le nombre des formules analytiques, qui atteint 820. Un travail considérable aurait

été nécessaire pour établir, une à une, l'ensemble de ces formules et pour les programmer par la suite. Pour cela, nous avons cherché un procédé tout à fait général pour le calcul de ces intégrales. L'intégrale de recouvrement définie en (II-2c) met en jeu deux OA de type (II-10) où:

$$R_n(r) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{((2n)!)^{\frac{1}{2}}} \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\xi r} \quad (\text{II-11})$$

$\xi$  est l'exposant de Slater obtenu au moyen des constantes d'écran:

$$\Phi_{1,m}(\vartheta) = \left[ \frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{(m+1)!}{8} \cdot \sin^m(\vartheta) \cdot \sum_{u=0}^{l-m} C_{1mu} \cdot \cos^u(\vartheta) \quad (\text{II-12})$$

dans l'expression précédente et dans la suite de ce paragraphe, le nombre quantique  $m$  est pris en valeur absolue. Les coefficients des polynômes associés de Legendre,  $C_{1mu}$ , ont été obtenus par identification de l'équation (II-12) avec les premiers polynômes de Legendre associés. Dans le tableau II-I nous avons reporté les valeurs de ces coefficients pour les OA du type s, p, d et f correspondant aux valeurs respectives de  $l : 0, 1, 2$  et  $3$ .

TABLEAU II-I: Coefficients des polynômes associés de Legendre

l=0	$C_{000} = 8$			
l=1	$C_{100} = 0$ $C_{110} = 4$	$C_{101} = 8$		
l=2	$C_{200} = -4$ $C_{210} = 0$ $C_{220} = 4$	$C_{201} = 0$ $C_{211} = 12$	$C_{202} = 12$	
l=3	$C_{300} = 0$ $C_{310} = -6$ $C_{320} = 0$ $C_{330} = 5$	$C_{301} = -12$ $C_{311} = 0$ $C_{321} = 20$	$C_{302} = 0$ $C_{312} = 30$	$C_{303} = 20$

$$\phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-im\varphi} \quad (\text{II-13})$$

Si on désigne par  $N_n$  et  $N_{l,m}$  les constantes de normalisation qui apparaissent dans (II-11) et (II-12), l'OA de Slater (II-10) peut s'écrire sous une forme développée:

$$\Phi(\rho) = \Phi_{n,l,m}^*(r, \vartheta, \varphi) = N_n r^{n-1} \cdot e^{-\xi r} \cdot N_{l,m} \sin^m(\vartheta) \sum_{u=0}^{l-m} C_{lm u} \cos^u(\vartheta) \cdot \phi_m(\varphi) \quad (\text{II-14a})$$

$r$ ,  $\vartheta$  et  $\varphi$  sont les coordonnées polaires sphériques de l'électron noté  $\rho$ . Une deuxième OA portant le même électron  $\rho$  intervient dans l'intégrale de recouvrement. Les fonctions en  $\varphi$  des deux OA sont orthogonales:

$$\int_0^{2\pi} \phi_m(\varphi) \cdot \phi_{m'}(\varphi) \cdot d\varphi = \delta_{mm'}. \quad (\text{II-14b})$$

Cette relation d'orthogonalité exprime le fait que 2 OA ne peuvent se recouvrir que si elles possèdent toutes les deux le même nombre quantique  $m$ . Cette condition est souvent appelée la condition de symétrie. En effet, si deux OA possèdent le même nombre quantique  $m$ , alors elles possèdent soit un plan de symétrie commun ( $\pi$ ), soit un axe de symétrie commun noté ( $\sigma$ ). Pour cette raison, nous écrirons la deuxième OA  $\Phi'(\rho)$  avec le même  $m$  que la première:

$$\Phi'(\rho) = \Phi_{n',l',m}^*(r', \vartheta', \varphi') = N_{n'} r'^{(n'-1)} \cdot e^{-\xi' r'} \cdot N_{l',m} \sin^m(\vartheta') \sum_{v=0}^{l'-m} C_{l'm v} \cos^v(\vartheta') \cdot \phi_m(\varphi') \quad (\text{II-14c})$$

Les OA  $\Phi(\rho)$  et  $\Phi'(\rho)$  sont respectivement portées par les atomes A et B séparés par une distance R. La figure suivante représente l'électron  $\rho$  dans le repère formé par les deux atomes A et B.

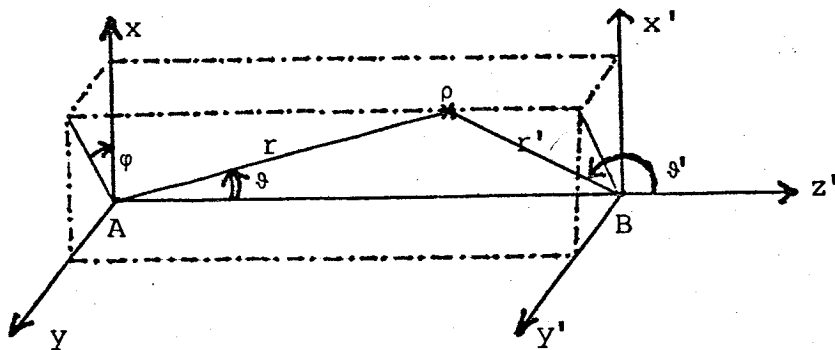


Figure II-1: Un électron  $\rho$  dans un repère formé par 2 atomes A et B.

Nous utiliserons les coordonnées elliptiques pour le calcul des intégrales de recouvrement. Ces coordonnées sont définies par les relations suivantes:

$$\mu = \frac{r + r'}{R} \quad \mu \in [1, +\infty[ \quad (\text{II-15a})$$

$$\nu = \frac{r - r'}{R} \quad \nu \in [-1, +1] \quad (\text{II-15b})$$

$$\varphi = \varphi = \varphi' \quad \varphi \in [0, 2\pi] \quad (\text{II-15c})$$

Les relations de passage des coordonnées elliptiques aux coordonnées polaires sphériques sont:

$$r = \frac{R}{2} (\mu + \nu) \quad (\text{II-16a}) \quad r' = \frac{R}{2} (\mu - \nu) \quad (\text{II-16b})$$

$$\cos \vartheta = \frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu} \quad (\text{II-16c}) \quad \cos \vartheta' = \frac{\mu\nu - 1}{\mu - \nu} \quad (\text{II-16d})$$

$$\sin \vartheta = \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{\frac{1}{2}}}{(\mu + \nu)} \quad (\text{II-16e}) \quad \sin \vartheta' = \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{\frac{1}{2}}}{(\mu - \nu)} \quad (\text{II-16f})$$

En fonction des coordonnées elliptiques, les équations (II-14) se mettent sous la forme suivante:

$$\Phi(\rho) = N_n \left[ \frac{R}{2} (\mu + \nu) \right]^{n-1} \cdot \exp[-\xi \frac{R}{2} (\mu + \nu)] N_{1m} \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{\frac{m}{2}}}{(\mu + \nu)^m} \cdot \sum_{u=0}^{l-m} C_{1mu} \cdot \frac{(1 + \mu\nu)^u}{(\mu + \nu)^u} \cdot \phi_m(\varphi) \quad (\text{II-17a})$$

$$\Phi(\rho) = N_{n'} \left[ \frac{R}{2} (\mu - \nu) \right]^{n'-1} \cdot \exp[-\xi' \frac{R}{2} (\mu - \nu)] \cdot N_{1'm} \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{m/2}}{(\mu - \nu)^m} \cdot \sum_{v=0}^{l'-m} C_{1'mv} \cdot \frac{(\mu\nu - 1)^v}{(\mu - \nu)^v} \cdot \phi_m(\varphi) \quad (\text{II-17b})$$

Sachant que l'élément de volume  $d\tau$ , en coordonnées elliptiques, est de la forme:

$$d\tau = \left(\frac{R}{2}\right)^3 \cdot (\mu + \nu)(\mu - \nu) d\mu d\nu d\varphi \quad (\text{II-18})$$

l'élément différentiel de l'intégrale de recouvrement:

$$\Phi^*(\rho) \cdot \Phi'(\rho) \cdot d\tau \quad (\text{II-19a})$$

$$\Phi^*(\rho) \cdot \Phi'(\rho) \cdot d\tau = N_n \cdot N_{n'} \cdot \left(\frac{R}{2}\right)^{n+n'+1} \exp(-\alpha_1 \mu - \alpha_2 \nu) \cdot N_{1m} \cdot N_{1'm'} \cdot \sum_{u=0}^{1-m} \sum_{v=0}^{1'-m} C_{1mu} \cdot$$

$$C_{1'mv} \cdot (\mu + \nu)^{n-m-u} \cdot (\mu - \nu)^{n'-m-v} \cdot [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^m \cdot (1 + \mu\nu)^u \cdot (\mu\nu - 1)^v \cdot \phi_m^*(\varphi) \cdot$$

$$\phi_m(\varphi) \cdot d\mu \cdot d\nu \cdot d\varphi \quad (\text{II-19b})$$

$$\text{Dans l'expression précédente: } \alpha_1 = \frac{1}{2}(\xi + \xi')R \quad (\text{II-19c})$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2}(\xi - \xi')R \quad (\text{II-19d})$$

Les fonctions  $\phi_m(\varphi)$  définies en (II-13) sont normées:

$$\int_0^{2\pi} \phi_m^*(\varphi) \cdot \phi_m(\varphi) \cdot d\varphi = 1 \quad (\text{II-20})$$

Nous pouvons enfin écrire la forme complète de l'intégrale de recouvrement qui ne dépend plus que des variables  $\mu$  et  $\nu$  :

$$\int \Phi^*(\rho) \cdot \Phi'(\rho) \cdot d\tau = N_n \cdot N_{n'} \cdot \left(\frac{R}{2}\right)^{n+n'+1} \cdot N_{1m} \cdot N_{1'm'} \cdot \int_1^{\infty} \int_{-1}^{+1} \exp(-\alpha_1 \mu - \alpha_2 \nu) \cdot \sum_{u=0}^{1-m} \sum_{v=0}^{1'-m} C_{1mu} C_{1'mv} \cdot (\mu + \nu)^{n-m-u} \cdot (\mu - \nu)^{n'-m-v} \cdot [(\mu^2 - 1) \cdot (1 - \nu^2)]^m \cdot (1 + \mu\nu)^u \cdot (\mu\nu - 1)^v \cdot d\mu \cdot d\nu \quad (\text{II-21})$$

En utilisant la relation polynômiale classique:

$$(a + b)^n = C_n^p \cdot a^p \cdot b^{n-p} \quad C_n^p = \frac{n!}{p!(n-p)!} \quad (\text{II-22})$$

l'expression (II-21) se transforme en:

$$S_{\Phi\Phi'} = N_n \cdot N_{n'} \cdot \left(\frac{R}{2}\right)^{n+n'+1} \cdot \exp(-\alpha_1 \mu - \alpha_2 \nu) \cdot N_{1m} \cdot N_{1'm'} \cdot \int_1^{\infty} \int_{-1}^{+1} \sum_{u=0}^{1-m} \sum_{v=0}^{1'-m} C_{1mu} \cdot C_{1'mv} \sum_{p=0}^{n-m-u} C_{n-m-u}^p \cdot \mu^p \cdot \nu^{n-m-u-p} \cdot \sum_{p'=0}^{n'-m-v} C_{n'-m-v}^{p'} \cdot (-1)^{n'-m-v-p'} \cdot \mu^{p'} \cdot \nu^{n'-m-v-p'} \cdot \sum_{q=0}^m (-1)^{m-q} \cdot C_m^q \cdot \mu^{2q} \cdot \sum_{q'=0}^m (-1)^{m-q'} \cdot C_m^{q'} \cdot \nu^{2(m-q')} \cdot \sum_{t=0}^u C_u^t \cdot (\mu\nu)^{u-t} \cdot (-1)^v \cdot d\mu \cdot d\nu$$

$$\sum_{t'=0}^v C_v^{t'} \cdot (-1)^{v-t'} \cdot (\mu\nu)^{v-t'} \cdot d\mu \cdot d\nu \quad (\text{II-23})$$

en regroupant les signes sommes et après une mise en facteur:

$$S_{\Phi \Phi'} = N_n \cdot N_{n'} \cdot \left(\frac{R}{2}\right)^{n+n'+1} \cdot N_{1m} \cdot N_{1'm} \cdot \sum_{u=0}^{l-m} \sum_{v=0}^{l'-m} \sum_{p=0}^{n-m-u} \sum_{p'=0}^w \sum_{q=0}^m \sum_{q'=0}^m \sum_{t=0}^u \sum_{t'=0}^v (-1)^k \cdot C_{1mu} \cdot C_{1'mv} \cdot C_{n-m-u}^p \cdot C_w^{p'} \cdot C_m^q \cdot C_m^{q'} \cdot C_u^t \cdot C_v^{t'} \int_1^{\infty} e^{-\alpha_1 \mu \cdot \mu^i} \cdot d\mu \int_{-1}^{+1} e^{-\alpha_2 v \cdot v^j} \cdot dv \quad (\text{II-24})$$

La variable  $w$  est égale à  $n'-m-v$ . Les deux intégrales qui apparaissent dans (II-24) sont connues en mécanique quantique:

$$A_i(\alpha_1) = \int_1^{\infty} e^{-\alpha_1 \mu \cdot \mu^i} \cdot d\mu \quad (\text{II-25a})$$

$$B_j(\alpha_2) = \int_{-1}^{+1} e^{-\alpha_2 v \cdot v^j} \cdot dv \quad (\text{II-25b})$$

Ces intégrales de type A et B peuvent se mettre sous une forme analytique:

$$A_k(\alpha) = e^{-\alpha} \cdot \sum_{l=1}^{k+1} \frac{k!}{\alpha^l \cdot (k-l+1)!} \quad (\text{II-26a})$$

$$B_k(\alpha) = -e^{-\alpha} \cdot \sum_{l=1}^{k+1} \frac{k!}{\alpha^l \cdot (k-l+1)!} - e^{+\alpha} \cdot \sum_{l=1}^{k+1} \frac{(-1)^{k-l} \cdot k!}{\alpha^l \cdot (k-l+1)!} \quad (\text{II-26b})$$

En fonction de ces intégrales, l'intégrale des recouvrements se met sous sa forme finale [15]:

$$S_{\Phi \Phi'} = N_n \cdot N_{n'} \cdot \left(\frac{R}{2}\right)^{n+n'+1} \cdot N_{1m} \cdot N_{1'm} \cdot \sum_{u=0}^{l-m} \sum_{v=0}^{l'-m} \sum_{p=0}^{n-m-u} \sum_{p'=0}^w \sum_{q=0}^m \sum_{q'=0}^m \sum_{t=0}^u \sum_{t'=0}^v (-1)^k \cdot C_{1mu} \cdot C_{1'mv} \cdot C_{n-m-u}^p \cdot C_w^{p'} \cdot C_m^q \cdot C_m^{q'} \cdot C_u^t \cdot C_v^{t'} \cdot A_i(\alpha_1) \cdot B_j(\alpha_2) \quad (\text{II-27a})$$

dans laquelle les indices  $k$ ,  $i$  et  $j$  sont donnés par:

$$k = n'+m+v-p'-q-q'-t' \quad (\text{II-27b})$$

$$i = p+p'+2q+u+v-t-t' \quad (\text{II-27c})$$

$$j = n+n'-p-p'-2q'-t-t' \quad (\text{II-27d})$$

Le calcul de l'intégrale de recouvrement se réduit, à une constante près, au calcul (en FORTRAN) d'une FUNCTION SIGMA:

$$S_{\phi\phi'} = N_n \cdot N_{n'} \cdot \left(\frac{R}{2}\right)^{n+n'+1} \cdot \text{SIGMA}(n, l, m, n', l', \alpha_1, \alpha_2, A, B, \text{ICC}) \quad (\text{II-28})$$

A et B sont deux vecteurs dans lesquels sont conservés les résultats des intégrales de type  $A_i$  et  $B_j$ , ICC est un tableau contenant les valeurs des coefficients des polynômes associés de Legendre.

b) - Calcul des intégrales coulombiennes:

L'intégrale coulombienne est de la forme:

$$\gamma_{\phi\phi'} = \iint \phi^*(1) \cdot \phi(1) \frac{e^2}{r_{12}} \cdot \phi'^*(2) \cdot \phi'(2) \cdot d\tau_1 \cdot d\tau_2 \quad (\text{II-29})$$

cette intégrale, la répulsion entre deux électrons (1) et (2), l'électron (1) porté par l'OA  $\phi$  de l'atome A et l'électron (2) est porté par l'OA  $\phi'$  de l'atome B. La distance qui sépare les deux atomes A et B est notée R, celle séparant les deux électrons (1) et (2) est notée  $r_{12}$  et elle est définie par:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \cdot Y_{lm}(\vartheta', \varphi') \quad (\text{II-30})$$

En méthode CNDO/2, on utilise l'approximation (II-5) qui consiste à calculer une intégrale coulombienne par couple d'atomes. Cette intégrale est alors calculée sur la base des OA de type s de chaque atome:

$$\gamma_{\phi\phi'} = \gamma_{AB} = \iint s_A^*(1) \cdot s_A(1) \cdot \frac{e^2}{r_{12}} \cdot s_B^*(2) \cdot s_B(2) \cdot d\tau_1 \cdot d\tau_2 \quad (\text{II-31})$$

Les OA de type s sont caractérisées par  $l=0$  et  $m=0$  d'où:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_{>}} \quad \text{avec} \quad r_{>} = \sup [r_1, r_2] \quad (\text{II-32})$$

Ainsi, l'expression (II-31) peut se mettre sous la forme suivante:

$$\gamma_{AB} = \int s_A^*(1) \cdot s_A(1) \cdot I \cdot d\tau_1 \quad (\text{II-33a})$$

I est une intégrale: 
$$I = \int s_B^*(2) \cdot s_B(2) \cdot \frac{1}{r} \cdot d\tau_2 \quad (\text{II-33b})$$

$s_A$  et  $s_B$  sont des OA de type s ; leur forme est donnée par:

$$s_A(1) = N_n \cdot r^{n-1} \cdot \exp(-\xi r) \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\text{II-33c})$$

et 
$$d\tau_1 = r^2 \cdot \sin\theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\phi \quad (\text{II-33d})$$

Des formules analogues peuvent être écrites pour  $s_B(2)$  et  $d\tau_2$ .

Nous commencerons par calculer l'intégrale I :

$$I = \frac{N_n^2}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{r} \cdot r'^{2n'-2} \cdot \exp(-2\xi'r') \cdot r'^2 \cdot \sin\theta' \cdot dr' \cdot d\theta' \cdot d\phi \quad (\text{II-34a})$$

L'intégrale sur  $\theta'$  et sur  $\phi$  étant égale à  $4\pi$  :

$$I = N_n^2 \int_0^\infty \frac{1}{r} \cdot r'^{2n'} \cdot \exp(-2\xi'r') \cdot dr' \quad (\text{II-34b})$$

$r$  est la distance entre l'électron (1) et le noyau de l'atome A.  
Pour le calcul de l'intégrale I, cette distance est supposée fixe:

$$\int_0^\infty \frac{1}{r} = \int_0^r \frac{1}{r} + \int_r^\infty \frac{1}{r'} \quad (\text{II-35a})$$

$$I = N_n^2 \left[ \frac{1}{r} \int_0^r r'^{2n'} \cdot \exp(-2\xi'r') \cdot dr' + \int_r^\infty r'^{2n'-1} \cdot \exp(-2\xi'r') \cdot dr' \right] \quad (\text{II-35b})$$

Effectuons le changement de variable suivant:

\*  $r' = ur$  d'où  $dr' = r \cdot du$  et  $r'^{2n'} \cdot dr' = r^{2n'+1} u^{2n'} \cdot du$

\*  $\alpha = \xi'r$

$$I = N_n^2 \cdot r^{2n'} \cdot \left[ \int_0^1 u^{2n'} \cdot \exp(-2\alpha u) \cdot du + \int_1^\infty u^{2n'-1} \cdot \exp(-2u) \cdot du \right] \quad (\text{II-36a})$$

Les intégrales qui apparaissent dans (II-36a) sont connues:

$$\int_0^1 u^{2n'} \cdot \exp(-2\alpha u) \cdot du = \frac{(2n')!}{(2\alpha)^{2n'+1}} - A_{2n'}(2\alpha) \quad (\text{II-36b})$$

$$\int_1^{\infty} u^{2n'-1} \cdot \exp(-2\alpha u) \cdot du = A_{2n'-1}(2\alpha) \quad (\text{II-36c})$$

A est l'intégrale définie en (II-26a) et  $N_n$ , est la constante de normalisation de la fonction radiale:

$$N_{n'}^2 = \frac{(2\xi')^{2n'+1}}{(2n')!} = \frac{(2\alpha)^{2n'+1}}{(2n')! r^{2n'+1}} \quad (\text{II-36d})$$

En fonction de ces intégrales de type A, nous pouvons écrire I :

$$I = \frac{(2\alpha)^{2n'+1}}{(2n')!} \cdot \frac{1}{r} \left[ \frac{(2n')!}{(2\alpha)^{2n'+1}} - A_{2n'}(2\alpha) + A_{2n'-1}(2\alpha) \right] \quad (\text{II-37})$$

après quelques simplifications, en utilisant (II-26a), l'intégrale I se met sous sa forme finale:

$$I = \frac{1}{r} - \frac{\exp(-2\xi'r)}{2n'} \cdot \sum_{l=1}^{2n'} \frac{l(2\xi')^{2n'-l} \cdot r^{2n'-l-1}}{(2n'-l)!} \quad (\text{II-38})$$

La formule de I sera reprise dans l'expression (II-33a) en changeant r en r' et ce à cause du changement de variable effectué précédemment:

$$\begin{aligned} \gamma_{AB} &= \frac{N_n^2}{4\pi} \int \frac{1}{r'} \cdot r^{2n-2} \cdot \exp(-2\xi r) \cdot d\tau_1 \\ &- \frac{N_n^2}{4\pi} \sum_{l=1}^{2n'} \frac{l(2\xi')^{2n'-l}}{(2n'-l)! 2n'} \int r'^{2n'-l-1} \cdot r^{2n-2} \cdot \exp(-2\xi r - 2\xi' r') \cdot d\tau_1 \quad (\text{II-39}) \end{aligned}$$

On reconnaît dans cette expression deux intégrales de type recouvrement entre deux OA de forme s. En utilisant la fonction SIGMA, préalablement définie, l'intégrale coulombienne peut s'écrire:

$$\begin{aligned} \gamma_{AB} &= N_n^2 \cdot \left(\frac{R}{2}\right)^{2n} \cdot \text{SIGMA}(2n-1, 0, 0, 0, 0, \alpha, \alpha, A, B, \text{ICC}) \\ &- N_n^2 \cdot \sum_{l=1}^{2n'} \frac{l(2\xi')^{2n'-l}}{2n'(2n'-l)!} \left(\frac{R}{2}\right)^{2n-1+2n'} \cdot \text{SIGMA}(2n-1, 0, 0, 2n'-1, 0, 2\alpha_1, 2\alpha_2, \\ &A, B, \text{ICC}) \quad (\text{II-40}) \end{aligned}$$

le paramètre  $\alpha$  est égal à  $\xi'r$ , les autres paramètres sont définis dans le paragraphe portant sur les intégrales de recouvrement. Les intégrales coulombiennes ont été ramenées à une combinaison linéaire d'intégrales de recouvrement.

c)- Les orbitales atomiques à nombre quantique non entier:

Les fonctions radiales des OA de Slater s'expriment, pour les 4ème et 6ème périodes, en fonction de nombres quantiques non entiers

$$R_n(r) = N_n \cdot r^{n^* - 1} \cdot e^{-\xi r} \quad (\text{II-41a})$$

$n^*$  est égal à 3,7 pour la 4ème période et 4,2 pour la 6ème période. Le numéro de la période est noté  $n$ . Pour la 4ème période la fonction radiale est donnée par:

$$R_4(r) = N_4 \cdot r^{2,7} \cdot e^{-\xi r} \quad (\text{II-41b})$$

La présence de nombres quantiques non entiers introduit une difficulté supplémentaire. Les intégrales de recouvrement et les intégrales coulombiennes s'expriment à l'aide des fonctions gamma. Ces fonctions se définissent par:

$$I(z) = \int_0^{\infty} t^z \cdot e^{-kt} \cdot dt = \frac{\Gamma(z+1)}{k^{z+1}} \quad (\text{II-42})$$

Les fonctions  $\Gamma(z)$  ne possèdent pas de forme analytique, elle ne peuvent être définies que numériquement. Cette difficulté n'est pas insurmontable mais nous avons préféré étendre le procédé d'interpolation de la fonction radiale proposé par M. Sichel et M.A. Whitehead [16]. Ainsi, les fonctions radiales des éléments des 4ème et 6ème périodes s'écrivent:

$$\bar{R}_4(r) = \bar{N}_4 (0,3 r^2 + 0,7 r^3) \exp\left(-\frac{z^*}{3,7} \cdot r\right) \quad (\text{II-43a})$$

$$\bar{R}_6(r) = \bar{N}_6 (0,8 r^3 + 0,2 r^4) \exp\left(-\frac{z^*}{4,2} \cdot r\right) \quad (\text{II-43b})$$

$z^*$  est la charge nucléaire effective,  $\bar{N}_4$  et  $\bar{N}_6$  sont les constantes de normalisation, des fonctions radiales interpolées, que nous avons calculées et qui sont données:

$$\bar{N}_4 = \left[ \frac{128,0 \xi^9}{6! (0,09 \xi^2 + 1,47 \xi + 6,86)} \right]^{1/2} \quad (\text{II-44a})$$

$$\bar{N}_6 = \left[ \frac{0,01269 \xi^{11}}{0,64 \xi^2 + 1,44 \xi + 0,9} \right]^{1/2} \quad (\text{II-44b})$$

C- PARAMETRISATION CNDO/2-U:

La paramétrisation de Pople, pour la méthode CNDO/2, couvre uniquement les éléments des trois premières périodes du tableau de Mendeleiev, éléments dont le numéro atomique est inférieur à 18. Pour chaque atome R appartenant à la 4ème, 5ème ou 6ème période nous devons déterminer le paramètre  $\beta_R^\circ$  et les électronégativités de Mulliken ( $\chi_{ss}, \chi_{pp}, \chi_{dd}$ ) ou ( $\chi_{ss}, \chi_{pp}$ ) suivant que l'on tienne compte, ou pas, des OA de type d.

Pour un élément de transition T nous avons utilisé deux paramètres atomiques  $\beta_{T_{n-1}}^\circ$  et  $\beta_{T_n}^\circ$  correspondant respectivement aux électrons (n-1)d et (ns, np, nd). D'autre part, en plus des paramètres ( $\chi_{ss}, \chi_{pp}, \chi_{dd}$ ) correspondant aux OA (ns, np, nd), nous devons déterminer l'électronégativité de Mulliken  $\chi_{dd}$  de la souscouche (n-1)d.

Un examen attentif des paramètres proposés par Pople pour les éléments des trois premières périodes nous permet de faire la remarque suivante: les paramètres  $\beta_R^\circ$  augmentent avec l'électronégativité de Pauling  $\chi_R$  et diminuent quand le nombre quantique principal  $n_R$  augmente. Il est raisonnable de supposer que ce sens de variation s'étende à l'ensemble du tableau périodique. La variable  $\chi_R/(1+an_R)$  devrait permettre de traduire, le plus simplement possible, la dépendance de  $\beta_R^\circ$  par rapport à  $\chi_R$  et  $n_R$ . Nous avons représenté  $\beta_R^\circ$  au moyen d'un polynôme de la forme:

$$\beta_R^\circ = \sum_{k=0}^N A_k \left[ \frac{\chi_R}{1+an_R} \right]^k \quad (\text{II-48a})$$

nous avons utilisé, pour l'électronégativité  $\chi_R$ , les valeurs proposées par A.L.Allred et E.G.Rochow [18]. A partir de ces électronégativités nous avons cherché, au moyen de la méthode des moindres carrés, un polynôme de type (II-48a) permettant de reproduire, au mieux, les  $\beta_R^\circ$  de Pople. L'accord optimum était obtenu en s'arrêtant au second ordre en X. Le polynôme obtenu est le suivant:

$$- \beta_R^\circ = 3,323 + 6,187 X + 1,561 X^2 \quad (\text{II-48b})$$

X représente  $x_R / (1 + 0,15 n_R)$ . Les valeurs obtenues, au moyen de (II-48b), pour  $\beta_{T_{3d}}^{\circ}$  des éléments de transition de la 4ème période sont systématiquement sous estimées. Cependant, le rapport entre  $\beta_{T_{3d}}^{\circ}$  utilisé par G.C.Allen et D.W.Clack [19] et  $\beta_{T_{3d}}^{\circ}$  évalué au moyen de (II-48b) reste approximativement constant quand on parcourt les éléments de transition de la 4ème période. Le rapport moyen est égal à 1,380. Il est donc possible de reproduire, avec une précision suffisante, les  $\beta_{T_{3d}}^{\circ}$  proposés par Clack à l'aide de la formule:

$$\beta_{T_{(n-1)d}}^{\circ} = -1,380 \cdot (3,323 + 6,187 Y + 1,561 Y^2) \quad (\text{II-48c})$$

Y représente  $x_R / (1 + 0,15(n-1))$ .

Nous avons supposé que la formule précédente reste valable pour les  $\beta_{T_{(n-1)d}}^{\circ}$  des éléments de transition des autres périodes. Aussi, le paramètre  $\beta_{T_{4s}}^{\circ}$  d'un élément de transition peut être obtenu par:

$$\beta_{T_{4s}}^{\circ} = \rho_T \left( \frac{4s}{3d} \right) \cdot \beta_{T_{3d}}^{\circ} \quad (\text{II-49a})$$

avec

$$\rho_T \left( \frac{4s}{3d} \right) = \frac{\beta_{T_{4s}}^{\circ} \text{ (Clack)}}{\beta_{T_{3d}}^{\circ} \text{ (Clack)}} \quad (\text{II-49b})$$

Si on suppose, et cela semble raisonnable, que  $\rho_T$  reste approximativement constant le long d'un groupe du tableau périodique, nous avons alors obtenu un moyen d'évaluer les  $\beta_{T_{(n-1)d}}^{\circ}$  et  $\beta_{T_{ns}}^{\circ}$  de l'ensemble des éléments de transition.

Un procédé analogue peut être utilisé pour la détermination des électronégativités  $x_{rr}$  de Mulliken. On doit cependant remarquer que les  $x_{ss}$  sont, en valeur absolue, beaucoup plus grandes que les  $x_{pp}$  et surtout que les  $x_{dd}$ . Dans ces conditions, l'emploi de la méthode des moindres carrés pour représenter, au moyen d'un polynôme de type (II-48), l'ensemble des  $x_{ss}$ ,  $x_{pp}$  et  $x_{dd}$  de Pople perd de sa signification. Les électronégativités  $x_{ss}$  peuvent être correctement reproduites mais les erreurs commises sur les  $x_{dd}$  sont, généralement, supérieures à la valeur de  $x_{dd}$ . Cet inconvénient peut être

surmonté de la façon suivante. Un examen attentif des valeurs numériques de Pople montre qu'il existe, pour les atomes des 2ème et 3ème période, des rapports quasi constants entre  $x_{pp}$  et  $x_{ss}$ , d'une part, et entre  $x_{dd}$  et  $x_{ss}$  d'autre part. Les valeurs moyennes de ces rapports sont les suivantes:

$$\frac{x_{pp}}{x_{ss}} = 0,39649 \qquad \frac{x_{dd}}{x_{ss}} = 0,03622 \qquad (II-50)$$

Nous admettrons que la constance des rapports précédents s'étend à l'ensemble du tableau périodique. Les  $x_{ss}$  de Pople, Santry et Segal peuvent être reproduits, au mieux, par un polynôme du second degré dans lequel la valeur de  $x_R$  est nulle:

$$x_{ss} = -4,7307 + 7,5093 x_R + 0,3423 x_R^2 \qquad (II-51)$$

Des formules analogues aux précédentes ont été établies pour la détermination des électronégativités  $x_{rr}$  des éléments de transition à partir des valeurs numériques proposées par Clack. Pour un élément de transition T, les valeurs pour le niveau  $T_n$  sont:

$$x_{ss} = 0,43101 ( -4,7307 + 7,5093 x_T + 0,3423 x_T^2 ) \qquad (II-52)$$

$$\text{et} \qquad x_{pp} = 0,23681 x_{ss} \qquad (II-53a)$$

$$\text{pour } T_{n-1} \qquad x_{dd} = 1,27044 x_{ss} \qquad (II-53b)$$

Nous avons reporté les paramètres CNDO/2-U des éléments du bloc "s-p" dans le tableau II-II et ceux des éléments de transition dans le tableau II-III.

En conclusion, la paramétrisation CNDO/2 de Pople, Santry et Segal a été extrapolée à tout le tableau périodique, au moyen d'un procédé simple. Nous nous sommes laissés guider par la loi périodique de Mendeleiev. Les résultats d'une méthode quantique, empirique ou semi empirique, dépendent, en premier lieu, des valeurs attribuées aux divers paramètres. Pour que les observables, calculées au moyen de cette méthode, obéissent à la loi périodique il faudra que les paramètres contenus dans cette méthode y obéissent également.

ATOME R	$Z_R$	$\xi_R$	$-\beta_R^\circ$	$X_R$	$X_{ss}$	$X_{pp}$
H	01	1.2000	9.0000	2.2000	7.1761	
Li	03	0.6500	9.0000	0.9700	3.1055	1.2580
Be	04	0.9750	13.0000	1.4700	5.9456	2.5630
B	05	1.3000	17.0000	2.0100	9.5941	4.0010
C	06	1.6250	21.0000	2.5000	14.0510	5.5720
N	07	1.9500	25.0000	3.0700	19.3164	7.2750
O	08	2.2750	31.0000	3.5000	25.3902	9.1110
F	09	2.6000	39.0000	4.1000	32.2724	11.0800
Na	11	0.7333	7.7203	1.0100	2.8040	1.3020
Mg	12	0.9500	9.4471	1.2300	5.1254	2.0516
Al	13	1.1667	11.3011	1.4700	7.7706	2.9951
Si	14	1.3833	13.0650	1.7400	10.0330	4.1330
P	15	1.6000	15.0700	2.0600	14.0330	5.4640
S	16	1.8167	18.1500	2.4400	17.6500	6.9890
Cl	17	2.0333	22.3300	2.8300	21.5910	8.7080
K	19	0.5950	7.3470	0.9100	2.3862	0.9461
Ca	20	0.7703	8.0043	1.0400	3.4492	1.3676
Ga	31	1.3514	12.3809	1.8200	10.0701	3.9927
Ge	32	1.5270	13.6225	2.0200	11.8348	4.6924
As	33	1.7027	14.7818	2.2000	13.4465	5.3314
Se	34	1.8784	16.6636	2.4800	15.9976	6.3429
Br	35	2.0541	18.4966	2.7400	18.4146	7.3012
Rb	37	0.5500	6.8734	0.8900	2.2237	0.8817
Sr	38	0.7125	7.3228	0.9900	3.0390	1.2049
In	49	1.2500	9.7226	1.4900	7.2181	2.8619
Sn	50	1.4125	10.9121	1.7200	9.1980	3.6469
Sb	51	1.5750	11.4462	1.8200	10.0701	3.9927
Te	52	1.7375	12.4889	2.0100	11.7459	4.6571
I	53	1.9000	13.6261	2.2100	13.5367	5.3672
Cs	55	0.5238	6.4434	0.8600	1.9805	0.7852
Ba	56	0.6786	6.8887	0.9700	3.0390	1.2049
Tl	81	1.1905	8.9090	1.4400	6.7925	2.6932
Pb	82	1.3452	9.4094	1.5500	7.7311	3.0653
Bi	83	1.5000	9.9673	1.6700	8.7645	3.4750
Po	84	1.6548	10.3938	1.7600	9.5460	3.7849
At	85	1.8095	11.3668	1.9600	11.3025	4.4813

TABLEAU II-II: PARAMETRES CNDO/2-U DES ELEMENTS DU BLOC "s-p"

$Z_R$  est le numéro atomique de l'atome R.  $\xi_R$  est son exposant de Slater.  $\beta_R^\circ$  est le paramètre atomique utilisé dans les équations CNDO (II-8),  $X_R$  est l'électronégativité de Pauling donnée par Allred et Rochow [18].  $x_{ss}$  et  $x_{pp}$  sont les électronégativités de Mulliken.

T	Z <sub>T</sub>	$\xi_{(n-1)d}$	$\xi_{ns}$	X <sub>T</sub>	$-\beta_{T_{n-1}}^{\circ}$	$-\beta_{T_{ns}}^{\circ}$	$\rho_T \left( \frac{4s}{3d} \right)$
Sc	21	2.0667	0.950	1.36	14.489	0.483	0.03333
Ti	22	2.2833	1.075	1.54	16.084	2.010	0.12500
V	23	2.5000	1.200	1.63	16.906	3.586	0.21212
Cr	24	2.6500	1.300	1.66	17.184	5.463	0.31792
Mn	25	2.9333	1.450	1.55	16.174	7.188	0.44444
Fe	26	3.1500	1.575	1.83	18.793	12.190	0.64865
Co	27	3.3600	1.700	1.88	19.277	17.662	0.91623
Ni	28	3.5833	1.825	1.91	19.570	24.688	1.26154
Cu	29	3.7333	1.925	1.90	19.472	34.076	1.75000
Zn	30	4.0167	2.075	1.65	17.091	41.873	2.45000
Y	39	1.8000	0.760	1.22	12.348	0.412	
Zr	40	1.9625	0.860	1.33	13.172	1.647	
Nb	41	2.1250	0.960	1.23	12.422	2.635	
Mo	42	2.2375	1.040	2.16	20.038	6.371	
Tc	43	2.4500	1.160	1.36	13.399	5.955	
Ru	44	2.6125	1.260	1.42	13.860	8.990	
Rh	45	2.7750	1.360	2.28	21.127	19.357	
Pd	46	2.9375	1.460	2.20	20.398	25.733	
Ag	47	3.0500	1.540	1.93	18.019	31.534	
Cd	48	3.2620	1.660	1.69	16.007	39.218	
La	57	1.5000	0.633	1.10	10.804	0.360	
Hf	72	2.1900	0.950	1.23	11.651	1.456	
Ta	73	2.3200	1.033	1.33	12.319	2.613	
W	74	2.4500	1.117	2.36	20.018	6.364	
Re	75	2.5800	1.200	1.46	13.208	5.870	
Os	76	2.7100	1.283	1.52	13.627	8.839	
Ir	77	2.8400	1.367	2.20	18.723	17.155	
Pt	78	2.9700	1.450	2.28	19.367	24.433	
Au	79	3.1800	1.600	2.54	21.516	37.653	
Hg	80	3.2300	1.617	2.00	17.157	42.035	

TABLEAU II-III: PARAMETRES CNDO/2-U DES ELEMENTS DE TRANSITION

$\rho_T \left( \frac{4s}{3d} \right)$  est le rapport défini en (II-49b) et qui reste inchangé dans un groupe. Pour les autres paramètres, voir tableau II-II. Les  $\xi$  sont les exposants de Burns [20].

### 3°- APPLICATION DE CNDO/2-U :

---

Afin de juger le comportement de la méthode CNDO/2-U, nous l'avons appliquée à un ensemble de molécules appartenant à des familles différentes. Cet ensemble compte 52 molécules diatomiques, 42 petites molécules polyatomiques et 10 complexes des métaux de transition. Dans chaque cas l'énergie moléculaire a été totalement minimisée par rapport à la géométrie de la molécule. Nous nous sommes attaché à vérifier que la méthode CNDO/2-U traduit correctement la variation périodique des propriétés moléculaires à l'intérieur d'une famille de molécules.

#### A - MOLECULES DIATOMIQUES:

Notre étude sur les molécules diatomiques a été divisée en deux parties. Dans la première, nous avons étudié les molécules diatomiques homonucléaires qui ne présentent pas de moment dipolaire. Dans la deuxième partie nous avons traité quelques molécules diatomiques hétéronucléaires.

Le tableau II-IV présente les résultats obtenus, au moyen de notre méthode CNDO/2-U, pour l'ensemble des molécules diatomiques homonucléaires du bloc s-p. L'examen de ce tableau appelle quelques commentaires:

- La méthode CNDO/2-U fournit, pour ces molécules, des longueurs de liaison satisfaisantes.

- Les énergies d'atomisation sont très nettement surestimées mais la méthode CNDO/2 de Pople souffre elle aussi de ce défaut.

- Comme la méthode CNDO/2 classique, CNDO/2-U surestime les potentiels de première ionisation. Ce désaccord tend à s'atténuer à mesure que l'on progresse du premier vers le septième groupe.

- De façon générale les résultats théoriques, obtenus au moyen de CNDO/2-U, reproduisent assez bien la variation expérimentale, en fonction du numéro atomique Z, des quatre grandeurs physicochimiques considérées ( $k$ ,  $E_A$ ,  $I$ ,  $R_0$ ).

*On peut affirmer que la paramétrisation que nous proposons pour CNDO/2-U ne semble pas inférieure à celle de la méthode CNDO/2 classique.*

TABLEAU II-IV: Longueurs de liaison ( $R_0$  en Å), constantes de force ( $k$  en dynes/cm), énergies d'atomisation ( $E_A$  en eV) et potentiels d'ionisation ( $I$  en eV) des molécules diatomiques homonucléaires.

I		H <sub>2</sub>		III		IV		V		VI		VII		
$R_0$	0.75	0.74	Li <sub>2</sub>		B <sub>2</sub>		C <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		F <sub>2</sub>	
$k$	10.40	5.70	2.18	2.67	1.23	1.59	1.14	1.31	1.14	1.10	1.13	1.21	1.12	1.42
$E_A$	5.37	4.48	0.82	0.25	24.18	3.50	36.46	12.20	49.88	23.00	50.12	11.80	46.86	4.50
$I$	20.82	15.43	14.71	1.08	27.26	2.99	27.13	6.50	25.35	9.75	17.23	5.11	14.33	1.56
			14.09	4.96	16.67		17.53	12.00	18.51	15.58	14.86	12.08	19.19	15.70
	Na <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub>		Si <sub>2</sub>		P <sub>2</sub>		S <sub>2</sub>		Cl <sub>2</sub>			
$R_0$	2.83	3.08	1.88		1.87	2.25	1.90	1.89	1.90	1.89	1.89	1.89	1.89	1.99
$k$	0.47		6.06		9.65		13.19		15.14		13.97	3.80		
$E_A$	12.65	0.75	16.16		16.64	3.25	16.37	5.03	11.57	3.60	9.86	2.47		
$I$	11.95		11.43		11.05		12.77		10.23	9.60	13.43	11.50		
	K <sub>2</sub>		Ga <sub>2</sub>		Ge <sub>2</sub>		As <sub>2</sub>		Se <sub>2</sub>		Br <sub>2</sub>			
$R_0$	4.41	3.92	1.94		2.03		2.14		2.21	2.15	2.25	2.28		
$k$	0.15		4.72		7.78		9.81		11.44		10.72	2.40		
$E_A$	12.23	0.51	17.69	1.52	18.26	2.82	18.26	3.94	11.85	2.82	8.01	1.97		
$I$	10.31		13.03		12.84		12.07		8.76		10.97	10.71		
	Rb <sub>2</sub>		In <sub>2</sub>		Sn <sub>2</sub>		Sb <sub>2</sub>		Te <sub>2</sub>		I <sub>2</sub>			
$R_0$	4.85		2.16		2.34		2.44		2.53	2.59	2.57	2.67		
$k$	0.11		3.89		5.17		6.73		6.22		6.07	1.70		
$E_A$	11.44	0.47	13.10		13.36	1.99	12.66	2.99	7.64	2.30	5.53	1.54		
$I$	9.58		9.98		10.17		9.50		7.41	8.50	9.12	9.65		
	Cs <sub>2</sub>		Tl <sub>2</sub>		Pb <sub>2</sub>		Bi <sub>2</sub>		Po <sub>2</sub>		At <sub>2</sub>			
$R_0$	6.00		2.56		2.71		2.87		2.89		2.97			
$k$	0.07		2.58		3.36		4.24		3.81		5.79			
$E_A$	10.87	0.45	12.12		11.36	1.00	10.87	1.70	5.97		3.79			
$I$	8.65		9.20		8.63		8.08		6.29		7.91			

COMMENTAIRES- Les données expérimentales sont essentiellement dues à G. Herzberg [21]. Les potentiels d'ionisation de  $S_2$  et  $Te_2$  ont été mesurés par spectroscopie photoélectronique [22].

TABLEAU II-V A: Résultats obtenus pour quelques molécules diatomiques hétéronucléaires, au moyen de CNDO/2-U, après optimisation de la longueur de liaison.

AB	Longueurs de liaison (Å)		Energies de dissociation (eV)		Potentiels d'ionisation (eV)		Moments dipolaire (D)	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
LiH	1.57	1.60	5.86	2.50	13.17	6.50	6.17	5.88
NaH	2.09	1.89	1.75	2.04	9.48		6.83	
KH	3.19	2.24	0.77	1.89	7.46		9.76	
RbH	3.51	2.37	0.22	1.70	6.76		10.92	
FH	1.00	0.92	6.69	5.90	21.12	16.06	1.87	1.83
ClH	1.38	1.27	3.61	4.50	15.26	12.72	1.73	1.08
BrH	1.47	1.41	6.79	3.80	12.98	11.68	1.45	0.82
IH	1.63	1.61	4.72	3.09	10.71	10.41	0.67	0.44

COMMENTAIRES: Pour les longueurs de liaison et les énergies de dissociations expérimentales voir réfs: 21, 23, 24, 25 et 26. Pour les potentiels d'ionisation expérimentaux: pour LiH voir ref 14 page 85; pour les hydracides voir réfs 22 et 27. Pour les moments dipolaires voir réfs: 21, 25, 26, 28, 29.

TABLEAU II-V B: Molécules diatomiques hétéronucléaires des groupes IV et VI traitées au moyen de CNDO/2-U. Résultats obtenus après optimisation de la longueur de liaison.

AB	Longueurs de liaison (Å)		Const. de Force (mdyn/Å)		Energies de dissoc. (eV)		Moments dipolaire (D)		$C_A$ Calc.
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	
CO	1.22	1.13	42.09	19.02	21.96	11.09	0.56	1.37	+0.09
SiO	1.79	1.51	14.23	9.24	20.05	8.02	0.08	3.10	+0.02
GeO	1.95	1.65	7.78		4.52	6.81		3.28	+0.35
SnO	2.25	1.84	0.66		1.46	5.72	3.83	4.32	+0.36
PbO	2.36	1.92	5.74		-2.13	4.08		4.64	+0.34
CS	1.54	1.53	17.25	8.49	20.29	7.18	0.64	1.96	-0.06
CSe	1.71	1.66	17.50		18.80	4.99			-0.08
SiS	1.97	1.93	9.71		15.30	6.42	0.28	1.73	+0.13

COMMENTAIRES: Moments dipolaires voir ref. 30. Autres grandeurs expérimentales voir Tableau II-V A

L'étude que nous venons d'exposer a été complétée par celle d'une série de molécules diatomiques hétéronucléaires (XY). Les résultats obtenus, après optimisation de la longueur de liaison, ont été rassemblés dans les tableaux II-V A et II-V B. Après examen de ces deux tableaux on peut voir que lorsque l'un des atomes de la molécule XY parcourt un groupe de la classification périodique, dans le sens des numéros atomiques croissants, la longueur de liaison augmente alors que la constante de force, l'énergie de dissociation et le potentiel d'ionisation tendent à diminuer. Malgré l'absence de quelques données expérimentales, on peut affirmer que les moments dipolaires mesurés sont assez bien reproduits par les résultats CNDO/2-U. On devrait s'attendre à ce que la méthode CNDO/2-U fournisse, comme CNDO/2 elle-même, des charges atomiques raisonnables.

TABLEAU II-VI: Molécules AX<sub>2</sub> linéaires. Résultats CNDO/2-U avec optimisation de la longueur AX.

AX <sub>2</sub>	Longueur AX (Å)		Energies d'atomisation (eV)		C <sub>x</sub> Calc.
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	
BeF <sub>2</sub>	1.66	1.43	10.80	13.16	-0.351
BeCl <sub>2</sub>	1.70	1.77	30.10	9.66	-0.028
BeBr <sub>2</sub>	1.91	1.90	32.70	8.26	+0.089
BeI <sub>2</sub>	2.02	2.12	28.20	6.60	+0.183
MgF <sub>2</sub>	1.44	1.77	0.50	11.22	-0.532
MgCl <sub>2</sub>	2.40	2.18	15.10	8.86	-0.295
MgBr <sub>2</sub>	2.46	2.34	18.60	7.52	-0.139
MgI <sub>2</sub>	2.56		16.60		0.000
CaF <sub>2</sub>	4.02	2.02	4.90	11.63	-0.664
SrF <sub>2</sub>	4.38	2.10	5.10	11.40	-0.697
BaF <sub>2</sub>	5.40	2.17	5.80	11.83	-0.705
ZnBr <sub>2</sub>	2.44	2.24	19.90		-0.047
CdBr <sub>2</sub>	2.70		15.00		-0.115
HgBr <sub>2</sub>	3.24	2.41	9.20		-0.229

COMMENTAIRES: C<sub>x</sub> est la charge atomique de X.

Données expérimentales: voir refs 23, 25, 26 et 31.

## B- MOLECULES POLYATOMIQUES DE PETITE DIMENSION:

Les tableaux II-VI, II-VII et II-VIII rassemblent les résultats obtenus, après optimisation de la géométrie, pour trois séries de molécules respectivement,  $AX_2$  linéaires,  $AX_3$  planes et  $AX_4$  tétraédriques.

Pour chaque série de molécules  $AX_n$  les longueurs de liaison mesurées augmentent dans le sens des numéros atomiques croissants lorsque l'atome X parcourt un groupe de la classification périodique. Cette variation est bien reproduite par les longueurs de liaison obtenues au moyen de CNDO/2-U. On peut aussi considérer que l'accord numérique est, dans l'ensemble, assez satisfaisant.

La variation expérimentale, des énergies d'atomisation, est assez bien traduite pour les molécules  $AX_3$  planes et  $AX_4$  tétraédrique. Par contre, la variation de cette grandeur n'est pas aussi bien traduite pour les molécules  $AX_2$  linéaires. Notons que c'est pour les fluorures  $AF_2$  que les discordances sont les plus marquées. Il semble bien que la paramétrisation CNDO/2, de Pople, soit assez mauvaise en ce qui concerne l'atome de fluor.

Les charges atomiques  $C_X$  des molécules  $AX_n$  augmentent, en valeur absolue, avec la différence d'électronégativité entre les atomes A et X. Le transfert de charge se fait dans le sens qui va vers l'atome le plus électronégatif. Les atomes d'halogènes portent donc, en général, une charge  $C_X$  négative. Les composés suivants:  $BeI_2$ ,  $MgI_2$ ,  $BI_3$  et  $BeBr_2$  font cependant exception à cette règle, puisque dans ces molécules l'atome d'iode (ou de brome) porte une charge positive. Un examen attentif des densités électroniques par orbitale a montré que l'atome d'halogène attire, vers lui, des charges par l'intermédiaire du système  $\sigma$  et donne des charges par l'intermédiaire du système  $\pi$ . Dans le cas précis de l'iode et du brome, la délocalisation étant importante, l'effet donneur du au système  $\pi$  l'emporte sur l'effet attracteur du au système  $\sigma$ . Ce qui explique la formation d'une charge positive sur l'iode et le brome dans les composés précédents.

Après cette étude des molécules centrosymétriques de type  $AX_n$ , nous allons présenter l'étude des molécules  $AX_2$  triatomiques angulaires et  $AX_3$  tétraatomiques pyramidales.

TABLEAU II-VII: Molécules AX<sub>3</sub> planes et centrosymétriques. Résultats obtenus, au moyen de CNDO/2-U, après optimisation de la longueur de liaison AX.

AX <sub>3</sub>	Longueur AX (Å)		Energies d'atomisation (eV)		C <sub>x</sub> Calc.
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	
BH <sub>3</sub>	1.18	1.14	29.60	11.56	-0.068
BF <sub>3</sub>	1.44	1.29	29.30	20.03	-0.242
BCl <sub>3</sub>	1.72	1.74	45.70	14.17	-0.085
BBr <sub>3</sub>	1.90	1.87	43.60	11.70	-0.029
BI <sub>3</sub>	2.04	2.03	35.10	8.41	+0.031
AlCl <sub>3</sub>	2.26	2.06	26.60	13.22	-0.242
GaCl <sub>3</sub>	2.34	2.09	26.00	11.29	-0.181
InCl <sub>3</sub>	2.58	2.46	20.20	9.59	-0.315

COMMENTAIRES: Pour les données expérimentales voir refs 10 et 31.  
C<sub>x</sub> est la charge atomique de X.

TABLEAU II-VIII: Molécules AX<sub>4</sub> tétraédriques. Longueur AX optimisée.

AX <sub>4</sub>	Longueur AX (Å)		Energies d'atomisation (eV)		C <sub>x</sub> Calc.
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	
CH <sub>4</sub>	1.12	1.09	37.70	17.24	+0.011
SiH <sub>4</sub>	1.54	1.48	25.50	13.42	-0.109
GeH <sub>4</sub>	1.62	1.53	25.00	11.99	-0.061
SnH <sub>4</sub>	1.84	1.70	18.70	10.48	-0.165
SiF <sub>4</sub>	1.94	1.54	11.60	23.41	-0.343
SiCl <sub>4</sub>	2.20	2.02	36.30	15.78	-0.219
SiBr <sub>4</sub>	2.32	2.15	37.50	12.83	-0.155
SiI <sub>4</sub>	2.50	2.43	30.40	9.71	-0.068
CCl <sub>4</sub>	1.72	1.76	49.10	13.56	-0.089
SiCl <sub>4</sub>	2.16	2.02	36.50	15.78	-0.224
GeCl <sub>4</sub>	2.30	2.08	34.80	14.04	-0.211
SnCl <sub>4</sub>	2.48	2.30	27.70	13.18	-0.292
PbCl <sub>4</sub>	2.82	2.43	20.30	10.33	-0.365

COMMENTAIRES: Pour les données expérimentales voir refs 23, 25, 26 et 31. C<sub>x</sub> est la charge atomique de l'élément X.

Pour ce type de molécules, l'énergie dépend de deux paramètres de structure indépendants : la longueur de liaison AH et l'angle  $\hat{s}_{\text{HAH}}$ . L'optimisation de l'énergie sera faite par rapport à ces deux paramètres. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau II-X.

Les longueurs de liaison AH sont légèrement surestimées par les résultats CNDO/2-U. On doit cependant remarquer qu'il y a, pour ces longueurs de liaison, un assez bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales. Les longueurs de liaison expérimentales  $d_{\text{AH}}$  augmentent lorsque l'on parcourt les groupes V et VI dans le sens des numéros atomiques  $Z_{\text{A}}$  croissants ; cette variation est parfaitement reproduite par nos résultats, résultats théoriques.

Nos calculs reproduisent également, de façon satisfaisante, les angles de valence  $\hat{\text{HAH}}$ . Expérimentalement, on remarque que l'angle de valence  $\hat{\text{HAH}}$  diminue très nettement lorsque l'atome A parcourt le groupe V ou VI. Cette "fermeture" de l'angle de valence,  $\hat{\text{HAH}}$ , constitue le fait le plus notable touchant aux géométries des molécules  $\text{AH}_n$ . Il est donc satisfaisant de constater que ce fait est bien reproduit par les résultats CNDO/2-U.

Les énergies d'atomisation,  $E_{\text{A}}$ , sont nettement surestimées par nos résultats mais le sens de variation de  $E_{\text{A}}$  en fonction de  $Z_{\text{A}}$  est correctement reproduit. La surestimation des énergies d'atomisation constitue un défaut constant des méthodes CNDO/2 et CNDO/2-U.

La méthode CNDO/2-U surestime aussi les potentiels de première ionisation des molécules  $\text{AH}_n$ . Notons, cependant, que le classement fourni par CNDO/2-U coïncide avec le classement expérimental. La même remarque peut être faite en ce qui concerne les longueurs de liaison ou les énergies d'atomisation. Cet accord entre les classements expérimentaux et théoriques laisse supposer que, même si les valeurs calculées sont numériquement mauvaises, les comparaisons qualitatives restent possibles et significatives.

Les moments dipolaires théoriques s'écartent des valeurs expérimentales. Aussi, la variation de cette grandeur physique est mal reproduite. Pour améliorer ces résultats, il faudrait prendre en compte les OA (n-1)d de l'atome central A.

TABLEAU II-IX: Etude des molécules AX<sub>2</sub> angulaires et AX<sub>3</sub> pyramidales. Méthode CNDO/2-U avec optimisation complète de la géométrie.

AX <sub>n</sub>	d <sub>AX</sub> (Å)		θ <sub>XAX</sub> (°)		E <sub>A</sub> (eV)		I (eV)		μ (D)		k <sub>AX</sub>		k <sub>XAX</sub>	
	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.
OH <sub>2</sub>	1.03	0.96	103	105	14.32	9.61	17.8	12.6	2.10	1.84	27.4	7.8	0.7	0.7
	1.36	1.33	99	92	13.95	7.62	13.1	10.5	2.70	0.92	22.9	4.1	0.5	0.5
SeH <sub>2</sub>	1.52	1.47	95	91	14.06	6.34	11.8	9.9	1.80	0.62	17.1	3.2	0.5	0.3
	1.68	1.66	94	90	9.52	5.46	9.7	9.1	2.00		10.8		0.1	
NH <sub>3</sub>	1.08	1.02	104	107	24.22	12.15	16.5	10.9	2.20	1.47	43.9	6.4	1.8	0.4
	1.46	1.42	97	94	19.51	9.98	13.4	10.5	2.70	0.55	24.5	3.1	1.3	0.3
AsH <sub>3</sub>	1.58	1.51	93	92	19.50	9.22	12.5	10.4	3.10	0.15	11.1		1.1	

COMMENTAIRES: Les constantes de force k<sub>AX</sub> sont en 10<sup>5</sup> mdyn.Å<sup>-1</sup>.

Les constantes de force k<sub>XAX</sub> sont données en 10<sup>5</sup> mdyn.Å<sup>-1</sup>.Rad<sup>-2</sup>.

Sources des données expérimentales:

- Longueurs de liaison, d<sub>AX</sub> et angles de valence θ<sub>XAX</sub>: refs 23, 24, 25 et 26
- Energies d'atomisation E<sub>A</sub>: refs 23, 25 et 31.
- Moments dipolaires μ: 25, 28 et 29.
- Constantes de force k<sub>AX</sub> et k<sub>XAX</sub>: refs 21 et 22.
- Potentiels d'ionisation I: refs 22 et 27.

## C - COMPLEXES DES ELEMENTS DE TRANSITION:

Pour un élément de transition T du type  $T[(n-1)d-ns-np]$ , les OAs np sont vides. Nous avons examiné l'importance de leur inclusion dans la base CLOA. Cette étude [6] nous a conduit à la conclusion suivante: *la base réduite [(n-1)d-ns] donne, pour un élément de transition, les meilleurs résultats.* D'autre part, Clack et collaborateurs ont utilisé les exposants de Burns [20]. Une étude comparative entre les exposants de Burns et ceux de Slater nous a permis de choisir les exposants de Burns. Les valeurs numériques, de ce paramètre, sont données pour les éléments de transition dans le tableau II-III. Ainsi, pour l'étude des complexes, au moyen de CNDO/2-U, nous avons utilisé la base de Burns incluant uniquement les OAs [(n-1)d-ns] des éléments de transition.

Dans le tableau II-X nous avons regroupé les résultats obtenus, avec optimisation complète de la géométrie, pour une série de complexes tétraédriques et octaédriques. Remarquons, que malgré la forte surestimation des énergies de complexation  $E_c$  par la méthode CNDO/2-U, la variation enregistrée expérimentalement pour la série des métaux hexacarbonylés  $Cr(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$  et  $W(CO)_6$  est convenablement reproduite par nos résultats théoriques. Pour compléter cette étude concernant les énergies de complexation des éléments de transition, nous avons appliqué CNDO/2-U à deux conformations de  $FeCl_4^{2-}$ . Ce complexe est tétraédrique (groupe ponctuel  $T_d$ ) mais nous avons également examiné une conformation hypothétique plane carrée (groupe  $D_{4h}$ ). Les résultats obtenus, après optimisation de la longueur Fe-Cl, indiquent, pour la forme tétraédrique, une stabilité plus grande que pour la forme plane. *Ce résultat nous semble intéressant; il montre que la méthode CNDO/2-U, employée avec prudence et discernement, peut s'avérer utile pour des questions touchant aux stabilités relatives des complexes des éléments de transition.*

La méthode CNDO/2-U surestime les longueurs de liaison des complexes électriquement neutres. Cependant, pour les anions complexes, les longueurs de liaison calculées et mesurées sont en assez bon accord. Encore une fois notre méthode donne d'assez bonnes géométries.

TABLEAU II-X : Résultats obtenus pour quelques complexes neutres et chargés, après optimisation de la géométrie, au moyen de CNDO/2-U.

Complexe	$d_{MX}$ (Å)		$E_C$ (eV)		$I$ (eV)		$k_{MX}$		$W_{MX}$		$C_M$		$C_X$		$C_O$	
	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.
ZrCl <sub>4</sub>	3.43	2.32	2.5		10.35				0.618		+2.460		-0.615			
OsF <sub>6</sub>	2.68	1.83	0.4		9.96		35.8		0.645		+3.077		-0.513			
Ni(CO) <sub>4</sub>	1.91	1.82	194.8	8.15	3.64	8.28	26.5		0.489		+0.250		+0.023		-0.086	
Cr(CO) <sub>6</sub>	2.22	1.91	40.2	14.31	6.46	8.03	3.5	2.08	0.217		-0.183		+0.099		-0.068	
Mo(CO) <sub>6</sub>	2.49	2.06	19.9	8.06	7.65	8.13	4.3	1.96	0.373		-0.392		+0.160		-0.094	
W(CO) <sub>6</sub>	2.51	2.06	14.4	5.20	8.25	8.18	7.6	2.36	0.459		-0.554		+0.188		-0.096	
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.61	1.59	67.1		1.88		41.5		0.869		+1.376		-0.593			
NiF <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	2.11	2.00	176.7		11.18		9.5		0.160		+1.341		-0.887			
FeCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> T <sub>d</sub>	2.38	2.27	138.6		1.28		16.2		0.285		+1.252		-0.804			
FeCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> D <sub>4h</sub>	2.32	2.27	137.6		0.85		29.2		0.280		+1.228		-0.807			

COMMENTAIRES:  $C_M$ ,  $C_X$  et  $C_O$  sont respectivement les charges atomiques de M (métal), X et O. Sources des données expérimentales:

- distance métal-coordinat,  $d_{MX}$  : refs 26, 32, 33 et 34.
  - Energie de complexation,  $E_C$  : ref 35.
  - Potentiel d'ionisation,  $I$  : ref 35.
  - Constante de force,  $k_{MX}$  en  $10^5$  mdyn.Å<sup>-1</sup> : ref 36.
- $W_{MX}$  : sont les indices de Wiberg.

Les potentiels d'ionisation théoriques des métaux hexacarbonylés ne sont pas très éloignés des valeurs expérimentales déterminées par spectroscopie photoélectronique .

#### 4° - C O N C L U S I O N :

Nous avons mis au point un procédé simple permettant d'étendre , à un atome quelconque du tableau périodique , la paramétrisation CNDO/2 de Pople, Santry et Segal et celle proposée par Clack pour les éléments de transition . Selon notre procédé , les paramètres  $\beta_R^\circ$  et  $\chi_{rr}$  d'un atome quelconque peuvent être déterminés , à partir de l'électronégativité de Pauling, au moyen de formules simples . Pour établir ces formules , nous nous sommes laissés guider par le fait que la périodicité des propriétés atomiques se reflète au niveau des propriétés moléculaires .

Nous avons pu montrer qu'il était possible d'étendre la méthode CNDO/2 aux complexes des éléments de transition sans rien changer au formalisme classique de Pople . Il suffit pour cela de traiter formellement les sous-couches  $(n-1)d$  et  $ns$  , d'un élément de transition , comme deux atomes fictifs centrés sur le noyau de l'atome réel . Ce formalisme des "atomes fictifs" nous a grandement facilité la programmation FØRTRAN de la méthode CNDO/2-U .

La méthode CNDO/2-U a été appliquée à un grand nombre de molécules de types très divers . L'ensemble des composés traités compte 52 molécules diatomiques , 42 molécules polyatomiques et 10 complexes des éléments de transition . Dans chaque cas , la géométrie a été totalement optimisée .

On peut affirmer que , de façon générale , la méthode CNDO/2-U donne d'assez bons résultats pour les longueurs de liaison , les angles de liaison , les distributions de charges et les moments dipolaires . Les constantes de force , les potentiels d'ionisation et les énergies d'atomisation sont , par contre , assez nettement surestimés . Ces tendances sont vraies aussi bien pour les molécules formées par des atomes des groupes principaux (IA à VIIA) que pour les complexes des éléments de transition . Nous avons pu vérifier que les grandeurs calculées , au moyen de CNDO/2-U , varient

de façon convenable le long des groupes et des périodes du tableau de Mendeleiev . Cela revient à dire qu'il existe d'assez bonnes corrélations entre les grandeurs expérimentales et les grandeurs théoriques . Dans ces conditions , ces grandeurs théoriques peuvent présenter un véritable intérêt pour la description physicochimique même si , par rapport aux valeurs expérimentales , elles sont nettement surestimées .

L'intérêt de la technique CNDO/2-U réside , aussi , d'une part dans sa relative simplicité et d'autre part dans le fait qu'elle possède une applicabilité tout à fait générale . Le temps de calcul et la place mémoire sur ordinateur sont , avec CNDO/2-U , très inférieurs à ceux nécessités par les méthodes de type "ab-initio" . La méthode CNDO/2-U présentera un réel intérêt en physicochimie , chaque fois qu'il s'agira de comparer les propriétés de plusieurs systèmes moléculaires sans s'attacher spécialement aux valeurs numériques des divers observables .

Nous avons publié [37] les principaux résultats de ce travail . Nous présenterons , dans le troisième chapitre de ce mémoire , une adaptation de la méthode CNDO/2-U à l'étude des propriétés magnétiques et qui sera nommée méthode CNDO/2-UM (Magnétisme) .

## B I B L I O G R A P H I E

DU DEUXIEME CHAPITRE

-o-o-o-o-o-o-o-

- 1- J.A.Pople, D.P.Santry et G.A.Segal, *J.Chem.Phys.*, 43, S129 (1965) .
- 2- J.A.Pople et G.A.Segal, *J.Chem.Phys.*, 43, S136 (1965) .
- 3- J.A.Pople et G.A.Segal, *J.Chem.Phys.*, 44, 3289 (1966) .
- 4- D.P.Santry et G.A.Segal, *J.Chem.Phys.*, 47, 158 (1967) .
- 5- J.A.Pople, D.L.Beveridge et P.Dobosh, *J.Chem.Phys.*, 47, 2026 (1967) .
- 6- A.Baba-Ahmed - Thèse 3ème Cycle - Alger (1980) .
- 7- R.T.Sanderson - *Inorganic Chemistry*, Reinhold, New-York (1967) .
- 8- R.G.Parr, *J.Chem.Phys.*, 20, 1499 (1952) .
- 9- C.C.Roothaan, *J.Chem.Phys.*, 19, 1445 (1951) .
- 10- F.E.Harris et H.H.Michels, *J.Chem.Phys.*, 45, 116 (1966) .
- 11- D.M.Silver, *J.Mat.Phys.*, 12, 1937 (1971) .
- 12- J.S.Sims et S.A.Hagstrom, *J.Chem.Phys.*, 55, 4699 (1971) .
- 13- J.C.Slater, *Phys.Rev.*, 36, 57 (1930) .
- 14- J.A.Pople et D.L.Beveridge - *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New-York (1970) .
- 15- A.Baba-Ahmed et J.Gayoso, *Int.J.Quant.Chem.*, 23, 71 (1983) .
- 16- J.M.Sichel et M.A.Whitehead, *Theoret.Chim.Acta*, 7, 32 (1967) ; 11, 220 (1968) ; 11, 239 (1968) ; 11, 254 (1968) ; 11, 263 (1968) .
- 17- Programme FØRTRAN CNDO/2-U, soumis à QCPE .
- 18- A.L.Allred et E.G.Rochow, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 5, 264 (1958) ; 5, 269 (1958) ; A.L.Allred, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 17, 215 (1961) .
- 19- G.C.Allen et D.W.Clack, *J.Chem.Soc.(A)*, 2668 (1970) .
- 20- G.Burns, *J.Chem.Phys.*, 42, 1521 (1964) .
- 21- G.Herzberg - *Spectra of diatomic molecules* - Van Nostran, New-York, (1950) .
- 22- C.R.Brundel et A.D.Baker (eds.) - *Electron Spectroscopy, theory techniques and applications*, p.151, London: Acad.Press (1977) .
- 23- T.L.Cottrell - *The strengths of chemical bonds*, Butterworths, London (1958) .
- 24- L.E.Sutton (ed.) - *Interatomic distances*, Special Publication n°11, London, The Chemical Society (1958) .
- 25- H.B.Gray - *Les électrons et la liaison chimique*, Paris, Ediscience (1969) .
- 26- O.Kahn et M.F.Kœnig - *Données fondamentales pour la Chimie*, Paris, Hermann (1972) .

## BIBLIOGRAPHIE

## DU DEUXIEME CHAPITRE

-o-o-o-o-o-o-o-

- 1- J.A.Pople, D.P.Santry et G.A.Segal, *J.Chem.Phys.*, 43, S129 (1965).
- 2- J.A.Pople et G.A.Segal, *J.Chem.Phys.*, 43, S136 (1965).
- 3- J.A.Pople et G.A.Segal, *J.Chem.Phys.*, 44, 3289 (1966).
- 4- D.P.Santry et G.A.Segal, *J.Chem.Phys.*, 47, 158 (1967).
- 5- J.A.Pople, D.L.Beveridge et P.Dobosh, *J.Chem.Phys.*, 47, 2026 (1967).
- 6- A.Baba-Ahmed - Thèse 3ème Cycle - Alger (1980).
- 7- R.T.Sanderson - *Inorganic Chemistry*, Reinhold, New-York (1967).
- 8- R.G.Parr, *J.Chem.Phys.*, 20, 1499 (1952).
- 9- C.C.Roothaan, *J.Chem.Phys.*, 19, 1445 (1951).
- 10- F.E.Harris et H.H.Michels, *J.Chem.Phys.*, 45, 116 (1966).
- 11- D.M.Silver, *J.Mat.Phys.*, 12, 1937 (1971).
- 12- J.S.Sims et S.A.Hagstrom, *J.Chem.Phys.*, 55, 4699 (1971).
- 13- J.C.Slater, *Phys.Rev.*, 36, 57 (1930).
- 14- J.A.Pople et D.L.Beveridge - *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New-York (1970).
- 15- A.Baba-Ahmed et J.Gayoso, *Int.J.Quant.Chem.*, 23, 71 (1983).
- 16- J.M.Sichel et M.A.Whitehead, *Theoret.Chim.Acta*, 7, 32 (1967); 11, 220 (1968); 11, 239 (1968); 11, 254 (1968); 11, 263 (1968).
- 17- Programme FØRTRAN CNDO/2-U, soumis à QCPE.
- 18- A.L.Allred et E.G.Rochow, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 5, 264 (1958); 5, 269 (1958); A.L.Allred, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 17, 215 (1961).
- 19- G.C.Allen et D.W.Clack, *J.Chem.Soc.(A)*, 2668 (1970).
- 20- G.Burns, *J.Chem.Phys.*, 42, 1521 (1964).
- 21- G.Herzberg - *Spectra of diatomic molecules* - Van Nostran, New-York, (1950).
- 22- C.R.Brundel et A.D.Baker (eds.) - *Electron Spectroscopy, theory techniques and applications*, p.151, London: Acad.Press (1977).
- 23- T.L.Cottrell - *The strengths of chemical bonds*, Butterworths, London (1958).
- 24- L.E.Sutton (ed.) - *Interatomic distances*, Special Publication n°11, London, The Chemical Society (1958).
- 25- H.B.Gray - *Les électrons et la liaison chimique*, Paris, Ediscience (1969).
- 26- O.Kahn et M.F.Kœnig - *Données fondamentales pour la Chimie*, Paris, Hermann (1972).

- 27- D.W.Turner et al.-Molecular photoelectron spectroscopy, Wiley Interscience, New-York (1970) .
- 28- A.L.McClellan-Tables of experimental dipole moments, Freeman, San Francisco (1963) .
- 29- H.Eyring, D.Henderson et W.Jost (eds.)-Physical Chemistry IV, Academic Press, London (1970), p.381 et p.240 .
- 30- Landolt et Börnstein-Numerical data and functional relationships in science and technology, II/6, GII, Volume 6 .
- 31- R.T.Sanderson - Chemical bonds and bond energy, Academic Press, New-York (1971), p.171 to 198 .
- 32- G.J.Palenik, Inorg.Chem., 6, 503 (1967) .
- 33- V.W.H.Baur, Acta Cryst., 11, 488 (1958) .
- 34- C.J.Ballhausen - Introduction to ligand field theory, McGraw-Hill, New-York (1962) p.228 .
- 35- F.I.Vilesov et B.L.Kurbatov, Dokl.Phys.Chem.Proc.Acad.Sci., USSR, 140, 792 (1961) .
- 36- J.Yarwood - Spectroscopy and structure of molecular complexes, Plenum Press, (1973) p. 394 .
- 37- A.Baba-Ahmed et J.Gayoso, Theoret.Chim.Acta (Berl.), 62, 507 (1983) .

### III- APPLICATION DE LA METHODE CNDO/2-U A L'ETUDE DU DIAMAGNETISME MOLECULAIRE

#### 1° - I\_N\_I\_R\_O\_D\_U\_C\_T\_I\_O\_N

La méthode CNDO/2-U [1,2], que nous avons mis au point et qui a été présentée dans le deuxième chapitre de ce mémoire, sera adaptée au calcul des grandeurs magnétiques du second ordre. La méthode CNDO/2, de même que CNDO/2-U est particulièrement adaptée à l'étude des moments dipolaires et des distributions de charges; elle a aussi été appliquée avec profit dans des domaines très divers de la physico-chimie, allant de la spectroscopie photoélectronique à l'analyse conformationnelle. *Le diamagnétisme moléculaire reste l'un des rares domaines auquel la méthode CNDO n'a pas été appliquée de manière systématique et ce à cause des diverses difficultés qui surgissent lors de la mise en oeuvre des techniques de calcul des grandeurs magnétiques.*

L'action d'un champ magnétique sur un système moléculaire ne modifie pas les équations de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) de ce système, cependant la présence du champ constitue une perturbation du système. Malheureusement, l'hamiltonien de Hartree-Fock ne peut pas être obtenu en ajoutant un terme de perturbation à l'hamiltonien monoélectronique du système non perturbé. *La matrice de densité du système moléculaire perturbé dépend du champ magnétique. On dit qu'il y a couplage entre l'hamiltonien du système et les vecteurs propres.* Une telle technique est appelée méthode des perturbations couplée de Hartree-Fock (CHF). Nous appellerons méthode de Hartree-Fock non couplée (UCHF) toute méthode de perturbation dans laquelle ce couplage est éliminé. La méthode CHF a été proposée par G.G.Hall et A.Hardisson [3]. Deux techniques de résolution sont principalement utilisées pour le calcul des grandeurs magnétiques du second ordre à l'aide de CHF.

La première technique, introduite par R.M.Stevens, R.M.Pitzer et

W.N.Lipscomb (SPL) [4], consiste à linéariser les équations HFR. Cette méthode nécessite la résolution d'un système linéaire de dimension  $N = n(n - m)$  où  $n$  est la dimension de la base utilisée et  $m$  le nombre de niveaux doublement occupés. Cette méthode nécessite aussi, beaucoup de place mémoire sur ordinateur et ne peut donc être appliquée que pour des systèmes moléculaires de petites dimensions ( $N = 450$  pour le benzène).

La deuxième technique, proposée par G.Diercksen et R.McWeeny [5] est une reformulation, à l'aide des matrices densités, de la méthode CHF de Hall et Hardisson. Cette méthode consiste à résoudre les équations HFR, non linéaires, par un processus itératif. Nous avons opté pour cette deuxième approche à cause du gain en place mémoire et en temps de calcul.

L'adaptation de la méthode de Roothaan et de ses diverses versions semi-empiriques à l'étude du diamagnétisme moléculaire se heurte à un deuxième type de difficultés. Les équations HFR sont invariantes par rapport au choix de l'origine même sur une base minimale. Cette invariance est détruite en présence du champ magnétique. Les équations HFR, en présence de champ, ne sont strictement invariantes par rapport au choix de l'origine que sur une base d'orbitales atomiques (OA) de dimension infinie (base complète). Dans la pratique, il est nécessaire d'utiliser des bases très étendues et la méthode ne pourra s'appliquer qu'aux seuls systèmes moléculaires de très petites dimensions. Les orbitales atomiques invariantes de jauge (OAIJ) introduites par F.London [6] permettent de rétablir l'invariance, par rapport au choix de l'origine, des équations HFR en présence d'un champ magnétique et cela quelle que soit la dimension de la base utilisée. L'utilisation d'OAIJ permet donc d'appliquer la méthode de Roothaan et ses diverses versions semi-empiriques à l'étude du diamagnétisme moléculaire tout en conservant une base minimale.

Historiquement, en 1969 W.R.Bley [7] a proposé la première tentative pour appliquer les méthodes semi-empiriques de type CNDO-INDO au calcul des susceptibilités diamagnétiques moyennes et des anisotropies. Bley a utilisé la technique CHF de Stevens-Pitzer-Lipscomb

pour le calcul des susceptibilités et anisotropies d'une série de huit molécules diatomiques et d'une série de cinq hydrocarbures ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  et le cyclopropane). En 1971, Davies [8] a déterminé au moyen de UCHF, en méthode CNDO/2 et sur une base d'OAIJ étendue, les susceptibilités diamagnétiques d'une série de molécules diatomiques. Le travail de Bley a été étendu, en 1978, par A. Boucekkine et J. Gayoso [9,10] à quelques hydrocarbures saturés et insaturés dont le plus volumineux est le benzène. Ces auteurs ont tenu compte des intégrales bicentres qui étaient négligées dans le procédé de Bley et ils ont discuté l'origine de l'anisotropie du benzène perpendiculairement au plan de cette molécule. D'autre part, A. Boucekkine [11] a appliqué le procédé de Bley, en modifiant la paramétrisation CNDO/2, pour une série de cinq composés organiques (benzène, fulvène, pyridine, pyrrole et furanne). La méthode CNDO/LD proposée par J. Gayoso [12] a été adaptée au magnétisme moléculaire par M. Nait Achour et A. Boucekkine [13]. La méthode CNDO/2 a également été utilisée dans les calculs des susceptibilités moléculaires non basées sur l'emploi d'OAIJ. Ainsi, A. J. Sadlej [14] a traité une série de molécules diatomiques au moyen de la technique de perturbation-variation proposée par M. Karplus et H. Kolker [15]. Ces calculs ne sont pas strictement indépendants du choix de l'origine.

A notre connaissance, la technique des perturbations couplée de Diercksen et McWeeny [5] n'a jamais été appliquée à la méthode CNDO/2 pour l'étude du diamagnétisme moléculaire. Cette technique est itérative et de convergence rapide [16] mais ne nécessite pas la résolution d'un système linéaire. Nous nous sommes proposés de l'appliquer à la méthode CNDO/2-U pour le calcul de quelques grandeurs magnétiques du second ordre. Le procédé que nous proposons présente un double intérêt, on pourra étudier le diamagnétisme moléculaire de composés de grande dimension et formés d'atomes appartenant à n'importe quelle période du tableau de Mendeleiev.

## 2° - METHODE CNDO/2-U EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE

### A- EQUATIONS DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN EN PRESENCE DE CHAMP:

Un champ électromagnétique  $(\vec{E}, \vec{H})$  peut être décrit au moyen d'un potentiel scalaire  $V$  et d'un potentiel vecteur  $\vec{A}$  par:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} V - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (\text{III-1a})$$

$$\vec{H} = \text{rot } \vec{A} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A} \quad (\text{III-1b})$$

Si on néglige l'effet de spin, l'hamiltonien d'un électron en présence d'un tel champ est de la forme [17]:

$$h = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - eV + U \quad (\text{III-2a})$$

$U$  est l'énergie potentielle de l'électron en l'absence de champ.

$$h = \frac{1}{2m} \left[ \frac{\hbar^2}{i^2} \vec{\nabla}^2 + \frac{\hbar}{i} \frac{e}{c} (\vec{\nabla} \vec{A} + \vec{A} \vec{\nabla}) + \frac{e^2}{c^2} \vec{A}^2 \right] - eV + U \quad (\text{III-2b})$$

On peut montrer simplement que le commutateur

$$\left[ \frac{\partial}{\partial x}, \vec{A} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \vec{A} \quad (\text{III-3a})$$

de même  $[\vec{\nabla}, \vec{A}] = \vec{\nabla} \cdot \vec{A} \quad (\text{III-3b})$

L'équation (III-3b) montre que l'opérateur  $\vec{\nabla}$  et  $\vec{A}$  ne commutent pas. Dans ce travail nous utiliserons la jauge de Coulomb:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad (\text{III-4a})$$

La jauge de Coulomb peut être obtenue [18] en posant:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{H} \wedge \vec{r} \quad (\text{III-4b})$$

$\vec{r}$  étant la position vecteur de l'électron considéré; nous aurons:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{\nabla} = (\vec{\nabla} \cdot \vec{A} - \vec{A} \cdot \vec{\nabla}) + 2 \vec{A} \cdot \vec{\nabla} = 2 \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \quad (\text{III-5})$$

et 
$$h = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U \right) + \frac{e}{mc} \frac{\hbar}{i} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 - eV \quad (\text{III-6a})$$

en présence d'un champ magnétique seul, l'hamiltonien d'un électron ( $\mu$ ) est donné [19] par:

$$h(\mu) = h^{(0)}(\mu) + \frac{e}{mc} \frac{\hbar}{i} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \quad (\text{III-6b})$$

Pour un système moléculaire polyélectronique en présence d'un champ magnétique, l'hamiltonien est donné par:

$$H(1,2,\dots,n) = \sum_{\mu=1}^n h(\mu) + \sum_{\mu>\nu}^n \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \quad (\text{III-7})$$

$h(\mu)$  est l'hamiltonien monoélectronique exprimé en (III-6b). On peut affirmer que la présence du champ magnétique ne modifie pas la forme de l'hamiltonien polyélectronique. Ainsi la forme des équations de Hartree-Fock-Roothaan [20] sera préservée en présence de champ:

$$F.C_k = e_k S.C_k \quad (\text{III-8a})$$

$$\text{avec } F_{rs} = h_{rs} + \sum_t \sum_u p_{tu} \left( \langle \varphi_r^* \varphi_s | \varphi_t \varphi_u^* \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi_r^* \varphi_t | \varphi_s \varphi_u^* \rangle \right) \quad (\text{III-8b})$$

$$\text{et } h_{rs} = \langle \varphi_r^* | h^{(0)} + \frac{e}{mc} \frac{\hbar}{i} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-8c})$$

L'énergie totale d'un système à  $2m$  électrons est donnée par:

$$E = \sum_{k=1}^m (e_k + h_{kk}) \quad (\text{III-8d})$$

$h_{rs}$  dépend du choix de l'origine car le vecteur  $\vec{A}$  lui même dépend du choix de l'origine. La présence d'un champ magnétique ne modifie pas la forme des équations HFR mais détruit leur invariance par rapport au choix de l'origine.

#### B- EQUATIONS CNDO/2-U SUR UNE BASE D'OAIJ ET A L'APPROXIMATION DE LONDON:

Afin de rétablir l'invariance des équations HFR, en présence de champ, par rapport au choix de l'origine, nous utiliserons les orbitales atomiques invariantes de jauge (OAIJ) introduites par F.London [6] et qui se définissent par:

$$\phi_s(\mu) = \eta_s \varphi_s(\mu) \quad \eta_s = \exp \left[ - \frac{ie}{\hbar c} \vec{A}_s \cdot \vec{r} \right] \quad \vec{A}_s = \frac{1}{2} \vec{H} \times \vec{R}_s \quad (\text{III-9})$$

$\varphi_s$  est l'OA en l'absence de champ et  $\vec{A}_s$  le potentiel vecteur appliqué sur le noyau  $s$ . Les vecteurs  $\vec{r}$  et  $\vec{R}_s$  définissent, par rapport à une origine quelconque, les positions de l'électron  $\mu$  et du noyau  $s$  sur lequel est centrée l'OA  $\varphi_s$ . Sur cette base d'OAIJ

$h_{rs}$  prend la forme suivante:

$$h_{rs} = \langle \eta_r^* \eta_s \varphi_r^* | h^{(0)} + \frac{e\hbar}{imc} (\vec{A} - \vec{A}_s) \cdot \vec{v} + \frac{e^2}{2mc^2} (\vec{A} - \vec{A}_s)^2 | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-10a})$$

avec 
$$(\vec{A} - \vec{A}_s) = \frac{1}{2} \vec{H} \wedge (\vec{r} - \vec{R}_s) = \frac{1}{2} \vec{H} \wedge \vec{\rho}_s \quad (\text{III-10b})$$

$\vec{\rho}_s$  est la position de l'électron  $\mu$  par rapport au noyau  $s$ . Il a été démontré [21] que les énergies  $e_k$  des orbitales moléculaires et le tenseur des susceptibilités magnétiques sont strictement invariants, dans un déplacement de l'origine des coordonnées, en méthode de HFR sur une base d'OAIJ.

La méthode CNDO repose sur l'approximation au recouvrement différentiel nul (RDN) introduit par R.G.Parr [22]. Cette approximation peut être simplement définie par:

$$\varphi_r^*(\mu) \cdot \varphi_s(\mu) d\tau_\mu = \delta_{rs} \varphi_r^*(\mu) \cdot \varphi_s(\mu) d\tau_\mu \quad (\text{III-11})$$

Cette approximation permet, en particulier, d'éliminer les intégrales à trois et quatre centres. Elle permet aussi de simplifier les équations HFR qui prennent la forme suivante:

$$F_k C_k = e_k C_k \quad (\text{III-12a})$$

$$F_{rr} = h_{rr} + \frac{1}{2} p_{rr} \cdot \gamma_{rr} + \sum_{t \neq r} p_{tt} \cdot \gamma_{rt} \quad (\text{III-12b})$$

$$F_{rs} = h_{rs} - \frac{1}{2} p_{sr} \cdot \gamma_{rs} \quad (\text{III-12c})$$

Sachant que le produit conjugué  $\eta_r^* \eta_r$  est égal à un, les intégrales biélectroniques  $\gamma_{rs}$  seront:

$$\gamma_{rs} = \langle \varphi_r^* \varphi_r | \varphi_s^* \varphi_s \rangle = \langle \varphi_r^* \varphi_r | \varphi_s^* \varphi_s \rangle \quad (\text{III-12d})$$

*L'approximation du recouvrement différentiel nul (RDN) en présence de champ et sur une base d'OAIJ préserve [21] toutes les propriétés d'invariance des équations de Roothaan.*

L'utilisation des OAIJ fait apparaître, dans les équations (III-12) des produits d'exponentielles de jauge:

$$\eta_{rs} = \eta_r^* \eta_s = \exp \left[ \frac{ie}{\hbar c} (\vec{A}_r - \vec{A}_s) \cdot \vec{r} \right] \quad (\text{III-13a})$$

sachant que  $\vec{R}_r$  et  $\vec{R}_s$  définissent, respectivement, les positions des noyaux r et s et que  $\vec{\rho}_r$  et  $\vec{\rho}_s$  définissent la position de l'électron  $\mu$  par rapport aux noyaux r et s, on peut écrire:

$$\vec{r} = \frac{1}{2} (\vec{R}_r + \vec{R}_s) + \frac{1}{2} (\vec{\rho}_r + \vec{\rho}_s) \quad (\text{III-13b})$$

$$\begin{aligned} \text{et } \eta_{rs} &= \exp \left[ \frac{ie}{2\hbar c} (\vec{A}_r - \vec{A}_s) (\vec{R}_r + \vec{R}_s) \right] \exp \left[ \frac{ie}{2\hbar c} (\vec{A}_r - \vec{A}_s) (\vec{\rho}_r + \vec{\rho}_s) \right] \\ &= \lambda_{rs} \cdot \theta_{rs} \end{aligned} \quad (\text{III-13c})$$

Dans la suite de notre travail, nous utiliserons l'approximation de London [6] qui consiste à prendre:

$$\eta_{rs} = \lambda_{rs} = \exp \left[ \frac{ie}{2\hbar c} (\vec{A}_r - \vec{A}_s) (\vec{R}_r + \vec{R}_s) \right] \quad (\text{III-14a})$$

ce qui revient au même que de poser:

$$\vec{r} = \frac{1}{2} (\vec{R}_r + \vec{R}_s) \quad (\text{III-14b})$$

c'est à dire prendre le potentiel vecteur  $\vec{A}$  au milieu des noyaux r et s. L'approximation de London ne détruit pas l'invariance des équations HFR dans un déplacement de l'origine des coordonnées, mais entraîne un défaut d'hermiticité qu'il est possible d'éliminer en remplaçant  $h_{rs}$  par  $\frac{1}{2}(h_{rs} + h_{sr}^*)$ :

$$\begin{aligned} h_{rs} &= \lambda_{rs} \left[ h_{rs}^{(0)} + \langle \varphi_r | \frac{e\hbar}{2imc} (\vec{A} - \vec{A}_s) \cdot \vec{\nabla} | \varphi_s \rangle + \langle \varphi_s | \frac{e\hbar}{2imc} (\vec{A} - \vec{A}_r) \cdot \vec{\nabla} | \varphi_r \rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{e^2}{4mc^2} \langle \varphi_r | (\vec{A} - \vec{A}_r)^2 + (\vec{A} - \vec{A}_s)^2 | \varphi_s \rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{III-15})$$

On peut effectuer le changement suivant:

$$\vec{A} - \vec{A}_s = \frac{1}{2} \vec{H} \wedge (\vec{r} - \vec{R}_s) = \frac{1}{2} \vec{H} \wedge \vec{\rho}_s = \frac{1}{2} H \vec{u} \wedge \vec{\rho}_s \quad (\text{III-16a})$$

$$(\vec{A} - \vec{A}_s) \cdot \vec{\nabla} = \frac{1}{2} H (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s) \cdot \vec{\nabla} \quad (\text{III-16b})$$

$\vec{u}$  est le vecteur unitaire suivant la direction du champ; ainsi

$$\begin{aligned} h_{rs} &= \lambda_{rs} \left[ h_{rs}^{(0)} + \frac{e\hbar H}{4imc} (\langle \varphi_r | (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s) \cdot \vec{\nabla} | \varphi_s \rangle - \langle \varphi_s | (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_r) \cdot \vec{\nabla} | \varphi_r \rangle) \right. \\ &\quad \left. + \frac{e^2 H^2}{16mc^2} \langle \varphi_r | (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_r)^2 + (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s)^2 | \varphi_s \rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{III-17})$$

Nous utiliserons la notation suivante pour les intégrales qui interviennent dans (III-17):

$$I_{rs} = \langle \varphi_r | (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s) \vec{\nabla} | \varphi_s \rangle - \langle \varphi_s | (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_r) \vec{\nabla} | \varphi_r \rangle \quad (\text{III-18a})$$

$$J_{rs} = \langle \varphi_r | (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_r)^2 + (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s)^2 | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-18b})$$

En utilisant cette notation (III-18),  $h_{rs}$  peut se mettre sous une forme plus condensée:

$$h_{rs} = \lambda_{rs} \left[ h_{rs}^{(0)} + \frac{e\hbar H}{4imc} I_{rs} + \frac{e^2 H^2}{16mc^2} J_{rs} \right] \quad (\text{III-19})$$

Les intégrales  $I_{rs}$  et  $J_{rs}$  interviendront dans le calcul des susceptibilités magnétiques. Ces intégrales seront étudiées en détail dans un paragraphe de ce troisième chapitre.

### C- METHODE DES PERTURBATIONS COUPLEE DE HARTREE-FOCK (CHF):

#### a) - Equations de Hartree-Fock:

La forme générale, condensée, des équations de Hartree-Fock [23] est donnée par:

$$F \psi_k = e_k \psi_k \quad (\text{III-20a})$$

$F$  est l'opérateur de Fock, il est défini par:

$$F = h + \sum_{\ell=1}^m (2J_{\ell} - K_{\ell}) \quad (\text{III-20b})$$

$h$  est l'opérateur monoélectronique,  $m$  est le nombre de niveaux doublement occupés et  $J_{\ell}$  l'opérateur coulombien

$$J_{\ell}(\mu) = \int \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \psi_{\ell}^*(\nu) \cdot \psi_{\ell}(\nu) d\tau_{\nu} \quad (\text{III-20c})$$

$K_{\ell}$  est l'opérateur d'échange:

$$K_{\ell}(\mu) = \int \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \psi_{\ell}^*(\nu) \cdot \psi_{\ell}(\mu) d\tau_{\nu} P_{\mu\nu} \quad (\text{III-20d})$$

$P_{\mu\nu}$  est appelé opérateur de permutation  $P_{\mu\nu} \cdot f(\mu) = f(\nu)$

L'énergie totale d'un système à  $2m$  électrons est:

$$E = \sum_{i,j}^m (2e_i - 2J_{ij} + K_{ij}) \quad (\text{III-21})$$

b)- Développement en série de perturbations monoélectroniques:

Le problème consiste à déterminer, de façon approchée, les solutions des équations de HF d'un système moléculaire en présence de champ. Nous avons le système d'équations suivant:

$$\begin{cases} F \psi_k = e_k \psi_k & \text{(III-22a)} \\ \langle \psi_k | \psi_j \rangle = \delta_{kj} & \text{(III-22b)} \end{cases}$$

les solutions du système non perturbé sont supposées connues:

$$F^{(0)} \psi_k^{(0)} = e_k^{(0)} \psi_k^{(0)} \quad \text{(III-23a)}$$

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle = \delta_{kj} \quad \text{(III-23b)}$$

On décomposera chaque terme de l'équation (III-22a) en série de termes de perturbations:

$$F = \sum_{p=0}^{\infty} F^{(p)} = F^{(0)} + F^{(1)} + \dots + F^{(p)} + \dots \quad \text{(III-24a)}$$

$$e_k = \sum_{p=0}^{\infty} e_k^{(p)} = e_k^{(0)} + e_k^{(1)} + \dots + e_k^{(p)} + \dots \quad \text{(III-24b)}$$

$$\psi_k = \sum_{p=0}^{\infty} \psi_k^{(p)} = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} + \dots + \psi_k^{(p)} + \dots \quad \text{(III-24c)}$$

Les équations (III-22) s'écrivent alors:

$$\sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (F^{(p)} - e_k^{(p)}) \psi_k^{(q)} = 0 \quad \text{(III-25a)}$$

$$\sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \langle \psi_k^{(p)} | \psi_j^{(q)} \rangle = \delta_{kj} \quad \text{(III-25b)}$$

On appellera ordre de perturbation, et on le notera  $r$ , la somme  $p+q$ . En regroupant les termes de même ordre, les équations (III-25) peuvent se développer:

$$\begin{aligned} & (F^{(0)} - e_k^{(0)}) \psi_k^{(0)} + \left[ (F^{(0)} - e_k^{(0)}) \psi_k^{(1)} + (F^{(1)} - e_k^{(1)}) \psi_k^{(0)} \right] + \\ & \left[ (F^{(0)} - e_k^{(0)}) \psi_k^{(2)} + (F^{(1)} - e_k^{(1)}) \psi_k^{(1)} + (F^{(2)} - e_k^{(2)}) \psi_k^{(0)} \right] + \dots = 0 \end{aligned} \quad \text{(III-26a)}$$

de même :

$$\begin{aligned} & \langle \psi_k^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \psi_j^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(1)} | \psi_j^{(0)} \rangle + \\ & \langle \psi_k^{(0)} | \psi_j^{(2)} \rangle + \langle \psi_k^{(1)} | \psi_j^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(2)} | \psi_j^{(0)} \rangle + \dots = 0 \quad (\text{III-26b}) \end{aligned}$$

Le nombre de termes d'un ordre donné  $r$  est égal à  $(r+1)$ . Nous pouvons écrire les équations (III-26) en une somme sur les ordres

$$\sum_{r=0}^{\infty} \left[ \sum_{p=0}^r (F^{(p)} - e_k^{(p)}) \psi_k^{(r-p)} \right] = 0 \quad (\text{III-27a})$$

et

$$\sum_{r=0}^{\infty} \left[ \sum_{p=0}^r \langle \psi_k^{(p)} | \psi_j^{(r-p)} \rangle \right] = \delta_{kj} \quad (\text{III-27b})$$

pour  $r=0$  nous avons le système non perturbé défini par (III-23). En éliminant l'ordre zéro de (III-27) on obtient:

$$\sum_{r>0} \left[ \sum_{p=0}^r (F^{(p)} - e_k^{(p)}) \psi_k^{(r-p)} \right] = 0 \quad (\text{III-28a})$$

$$\sum_{r>0} \left[ \sum_{p=0}^r \langle \psi_k^{(p)} | \psi_j^{(r-p)} \rangle \right] = 0 \quad (\text{III-28b})$$

Du fait que les termes d'ordres différents ne sont pas comparables, le système (III-28) est équivalent à:

$$\sum_{p=0}^r (F^{(p)} - e_k^{(p)}) \psi_k^{(r-p)} = 0 \quad (\text{III-29a})$$

$$\sum_{p=0}^r \langle \psi_k^{(p)} | \psi_j^{(r-p)} \rangle = 0 \quad (\text{III-29b})$$

Les opérateurs  $J_\ell$  et  $K_\ell$  peuvent eux aussi se décomposer de cette manière:

$$J_\ell^{(r)}(\mu) = \sum_{p=0}^r \int \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \psi_\ell^{(p)*}(\nu) \cdot \psi_\ell^{(r-p)}(\nu) d\tau_\nu \quad (\text{III-30a})$$

$$K_\ell^{(r)}(\mu) = \sum_{p=0}^r \int \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \psi_\ell^{(p)*}(\nu) \cdot \psi_\ell^{(r-p)}(\mu) d\tau_\nu P_{\mu\nu} \quad (\text{III-30b})$$

Cette décomposition est valable dans le cas général. Dans la pratique il faudrait étudier chaque ordre de perturbation séparément, en ce qui nous concerne nous allons étudier les perturbations des ordres un et deux.

c) - Equations de la méthode de Hartree-Fock Couplée au premier ordre:

Les équations de la méthode des perturbations de Hartree-Fock Couplée (CHF) au premier ordre sont obtenues en prenant  $r = 1$  dans l'équation (III-29):

$$(F^{(0)} - e_k^{(0)})\psi_k^{(1)} + (F^{(1)} - e_k^{(1)})\psi_k^{(0)} = 0 \quad (\text{III-31a})$$

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_j^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(1)} | \psi_j^{(0)} \rangle = 0 \quad (\text{III-31b})$$

en décomposant  $\psi_k^{(1)}$  sur les solutions du système non perturbé:

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{t=1}^n a_{kt}^{(1)} \cdot \psi_t^{(0)} \quad (\text{III-32})$$

et en utilisant le même développement pour  $\psi_j^{(1)}$  et  $\psi_l^{(1)}$ , les équations (III-31) s'écrivent:

$$\sum_{t=1}^n a_{kt}^{(1)} (F^{(0)} - e_k^{(0)})\psi_t^{(0)} + (F^{(1)} - e_k^{(1)})\psi_k^{(0)} = 0 \quad (\text{III-33a})$$

$$\sum_{t=1}^n a_{jt}^{(1)} \cdot \delta_{kt} + \sum_{t=1}^n a_{kt}^{(1)*} \delta_{tj} = 0 \quad (\text{III-33b})$$

La somme (III-33b) se limite uniquement à deux termes:

$$a_{jk}^{(1)} + a_{kj}^{(1)*} = 0 \quad (\text{III-33c})$$

On peut affirmer que la matrice du développement  $a^{(1)}$  est anti-hermitique à cause de (III-33c). En multipliant (III-33a) par  $\psi_p^{(0)*}$  et en intégrant on a:

$$\sum_{t=1}^n a_{kt}^{(1)} \cdot \langle \psi_p^{(0)} | (F^{(0)} - e_k^{(0)}) | \psi_t^{(0)} \rangle + \langle \psi_p^{(0)} | F^{(1)} - e_k^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle = 0 \quad (\text{III-33d})$$

Finalement le système (III-33) peut se mettre sous une forme condensée:

$$\begin{cases} a_{kp}^{(1)} (e_p^{(0)} - e_k^{(0)}) + F_{pk}^{(1)} - e_k^{(1)} \delta_{pk} = 0 & (\text{III-34a}) \\ a_{pk}^{(1)} + a_{kp}^{(1)*} = 0 & (\text{III-34b}) \end{cases}$$

$$\text{si } k = p \quad F_{kk}^{(1)} = e_k^{(1)} \quad (\text{III-35a})$$

$$\text{si } k \neq p \quad a_{kp}^{(1)} = \frac{F_{pk}^{(1)}}{e_p^{(0)} - e_k^{(0)}} \quad (\text{III-35b})$$

$F^{(1)}$  dépend de  $a^{(1)}$ , nous verrons que le problème de détermination des éléments de la matrice  $a^{(1)}$  peut être résolu par un processus itératif.

On définit l'ordre de liaison par:

$$p_{rs} = \sum_{k=1}^m 2 C_{kr}^* C_{ks} \quad (\text{III-36})$$

A l'ordre un, nous pouvons développer la fonction d'onde du système perturbé par

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} = \psi_k^{(0)} + \sum_{j \neq k}^n a_{kj}^{(1)} \psi_j^{(0)} \quad (\text{III-37a})$$

qui peut aussi s'écrire:

$$\sum_{r=1}^n C_{kr} \varphi_r = \sum_{r=1}^n C_{kr}^{(0)} \varphi_r + \sum_{r=1}^n \sum_{j \neq k}^n C_{jr}^{(0)} a_{kj}^{(1)} \varphi_r \quad (\text{III-37b})$$

Les coefficients  $C_{kr}$  peuvent se développer eux aussi de cette façon:

$$C_{kr} = C_{kr}^{(0)} + \sum_{j \neq k}^n a_{kj}^{(1)} C_{jr}^{(0)} \quad (\text{III-37c})$$

ainsi, l'ordre de liaison s'écrit:

$$p_{rs} = \sum_{k=1}^m 2 (C_{kr}^{(0)*} + \sum_{j \neq k}^n a_{kj}^{(1)*} C_{jr}^{(0)*}) (C_{ks}^{(0)} + \sum_{j \neq k}^n a_{kj}^{(1)} C_{js}^{(0)}) \quad (\text{III-38a})$$

Ce  $p_{rs}$  peut se décomposer en une somme sur les ordres:

$$p_{rs} = p_{rs}^{(0)} + p_{rs}^{(1)} + \dots \quad (\text{III-38b})$$

$$\text{avec } p_{rs}^{(0)} = \sum_{k=1}^m 2 C_{kr}^{(0)*} C_{ks}^{(0)} \quad (\text{III-38c})$$

$$\text{et } p_{rs}^{(1)} = 2 \sum_{k=1}^m \sum_{j \neq k}^n (a_{kj}^{(1)} C_{kr}^{(0)*} C_{js}^{(0)} + a_{kj}^{(1)*} C_{jr}^{(0)*} C_{ks}^{(0)}) \quad (\text{III-38d})$$

On peut décomposer  $p_{rs}^{(1)}$  en deux parties:

$$\sum_{k=1}^m \sum_{j \neq k}^n T_{rskj} = \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^n T_{rskj} + \sum_{k=1}^m \sum_{j=m+1}^n T_{rskj} \quad (\text{III-39a})$$

la première partie de cette somme peut à son tour se décomposer

$$\sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^m T_{rskj} = \sum_{k=1}^m T_{rskk} + \sum_{k=1}^m \sum_{j < k}^m (T_{rskj} + T_{rsjk}) \quad (\text{III-39b})$$

l'expression (III-39b) est nulle à cause de (III-34b). Ainsi :

$$P_{rs}^{(1)} = 2 \sum_{k=1}^m \sum_{j=m+1}^n (a_{kj}^{(1)} C_{kr}^{(0)*} C_{js}^{(0)} + a_{kj}^{(1)*} C_{jr}^{(0)*} C_{ks}^{(0)}) \quad (\text{III-40})$$

on peut poser:  $P^{(1)} = 2 R^{(1)} = 2 (X + X^\dagger)$  (III-41a)

$$X = \sum_{k=1}^m \sum_{j=m+1}^n a_{jk}^{(1)*} C_k^{(0)} C_j^{(0)\dagger} = \sum_{k=1}^m \sum_{j=m+1}^n \frac{F_{jk}^{(1)}}{e_j^{(0)} - e_k^{(0)}} C_k^{(0)} C_j^{(0)\dagger} \quad (\text{III-41b})$$

En utilisant la notation matricielle pour  $F_{jk}^{(1)}$  à partir des vecteurs colonne  $C_j^{(0)}$  et des vecteurs ligne  $C_k^{(0)\dagger}$  on obtient la formule donnée par McWeeny et collaborateurs [16]

$$X = \sum_{k=1}^m \sum_{j=m+1}^n \frac{C_k^{(0)\dagger} F^{(1)} C_j^{(0)}}{e_j^{(0)} - e_k^{(0)}} C_k^{(0)} C_j^{(0)\dagger} \quad (\text{III-42a})$$

La matrice  $F^{(1)}$  peut se mettre sous forme d'une somme de deux matrices:

$$F^{(1)} = h^{(1)} + G^{(1)}(R^{(1)}) \quad (\text{III-42b})$$

On peut remarquer que  $F^{(1)}$  dépend de  $a^{(1)}$  par l'intermédiaire de  $G^{(1)}$ . D'autre part (III-35b) montre que la matrice  $a^{(1)}$  dépend elle même de  $F^{(1)}$ . La détermination de la correction à l'ordre 1 de la matrice densité pourra se faire au moyen d'un processus itératif qui commencera au premier tour avec  $F^{(1)} = h^{(1)}$ . La relation (III-42a) conduira à  $X$  et donc à  $R^{(1)}$  qui sera à son tour utilisée dans (III-42b). Ce processus sera conduit jusqu'à convergence des éléments de la matrice  $P^{(1)}$ .

D'autre part la matrice  $h$  peut être développée de la manière suivante:

$$h(x) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{x^p}{p!} \left[ \frac{\partial^p h}{\partial x^p} \right]_0 = h^{(0)} + x \left[ \frac{\partial h}{\partial x} \right]_0 + \frac{x^2}{2} \left[ \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right]_0 + \dots \quad (\text{III-43a})$$

$x$  peut être une composante  $H_u$  du champ magnétique. L'indice zéro signifie pour  $x$  (ou  $H_u$ ) tendant vers zéro.

$$h^{(1)}(H_u) = H_u \left[ \frac{\partial h}{\partial H_u} \right]_0 \quad (\text{III-43b})$$

par identification avec (III-43a) nous pouvons aussi écrire le terme correspondant à  $h^{(2)}$  :

$$h^{(2)}(H_u) = H_u^2 \left[ \frac{\partial^2 h}{\partial H_u^2} \right]_0 \quad (\text{III-43c})$$

Cette expression sera utilisée dans le paragraphe suivant qui traite des termes de perturbation du second ordre. En utilisant l'expression (III-19) donnant la définition de  $h_{rs}$  et (III-43b) on peut calculer les éléments de la matrice  $h^{(1)}$  :

$$h_{rs}^{(1)}(H_u) = H_u \left[ \left( \frac{\partial \lambda_{rs}}{\partial H_u} \right)_0 h_{rs}^{(0)} + \lambda_{rso} \frac{e\hbar}{4imc} I_{rs} \right] \quad (\text{III-44a})$$

sachant que :

$$\lambda_{rs} = \exp \left[ \frac{ie}{2\hbar c} (\vec{A}_r - \vec{A}_s) (\vec{R}_r + \vec{R}_s) \right] = \exp \left[ \frac{ie}{\hbar c} H_u S_{rsu} \right] \quad (\text{III-44b})$$

si  $H_u$  tend vers zéro, le  $\lambda_{rs}$  est égal à un. On peut écrire :

$$H_u \rightarrow 0 \quad \lambda_{rso} = 1 \quad (\text{III-44c})$$

D'autre part la dérivée de  $\lambda_{rs}$  par rapport à  $H_u$  est

$$\frac{\partial \lambda_{rs}}{\partial H_u} = \frac{ie}{\hbar c} S_{rsu} \lambda_{rs} \quad (\text{III-44d})$$

en utilisant la relation (III-44c) on obtient :

$$\left[ \frac{\partial \lambda_{rs}}{\partial H_u} \right]_0 = \frac{ie}{\hbar c} S_{rsu} \quad (\text{III-44e})$$

en remplaçant (III-44c) et (III-44e) dans (III-44a) :

$$h_{rs}^{(1)}(H_u) = \left[ \frac{ie}{\hbar c} S_{rsu} h_{rs}^{(0)} + \frac{e\hbar}{4imc} I_{rs} \right] H_u \quad (\text{III-45a})$$

en posant le changement de variable suivant :

$$x_u = i \cdot H_u \quad (\text{III-45b})$$

$$h_{rs}^{(1)}(x_u) = \left[ \frac{e}{\hbar c} S_{rsu} h_{rs}^{(0)} - \frac{e\hbar}{4mc} I_{rs} \right] x_u \quad (\text{III-45c})$$

La matrice  $h^{(1)}$  est imaginaire pure. Le changement de variable suivant peut être effectué:

$$h^{(1)} = x_u \bar{h}^{(1)} \quad (\text{III-46a})$$

$\bar{h}^{(1)}$  est une matrice réelle. Le changement de variable que nous venons d'effectuer permet de ne pas manipuler des matrices imaginaires pures.

$$h_{rs}^{(1)} = \frac{e}{\hbar c} S_{rsu} \cdot h_{rs}^{(0)} - \frac{eh}{4mc} I_{rs} \quad (\text{III-46b})$$

d) - Equations de la methode Couplée de Hartree-Fock au 2° ordre:

Les équations de la méthode des perturbations couplée de Hartree-Fock (CHF) au second ordre sont obtenues en prenant  $r=2$  dans les équations (III-29):

$$\left\{ \begin{array}{l} (F^{(0)} - e_k^{(0)}) \psi_k^{(2)} + (F^{(1)} - e_k^{(1)}) \psi_k^{(1)} + (F^{(2)} - e_k^{(2)}) \psi_k^{(0)} = 0 \quad (\text{III-47a}) \\ \langle \psi_k^{(0)} | \psi_j^{(2)} \rangle + \langle \psi_k^{(1)} | \psi_j^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(2)} | \psi_j^{(0)} \rangle = 0 \quad (\text{III-47b}) \end{array} \right.$$

En méthode CNDO, l'énergie électronique totale d'un système moléculaire à  $2m$  électrons est donnée par:

$$E = \sum_{k=1}^m (e_k + h_{kk}) \quad (\text{III-48a})$$

$$\text{avec} \quad e_k = \langle \psi_k | F | \psi_k \rangle \quad (\text{III-48b})$$

$$\text{et} \quad h_{kk} = \langle \psi_k | h | \psi_k \rangle \quad (\text{III-48c})$$

L'énergie électronique totale peut, elle aussi, être développée de la forme (III-24):

$$E = \sum_{p=0}^{\infty} E^{(p)} = \sum_{p=0}^{\infty} \left[ \sum_{k=1}^m (e_k^{(p)} + h_{kk}^{(p)}) \right] \quad (\text{III-49a})$$

la correction à l'ordre  $p$  de l'énergie électronique totale est:

$$E^{(p)} = \sum_{k=1}^m (e_k^{(p)} + h_{kk}^{(p)}) \quad (\text{III-49b})$$

Si on utilise le développement (III-24) pour  $\psi_k, F$  et  $h$  alors

alors l'énergie  $E^{(2)}$  se mettra [21] sous la forme:

$$E^{(2)} = \sum_{k=1}^m \left[ 2 \langle \psi_k^{(0)} | h^{(2)} | \psi_k^{(0)} \rangle + \langle \psi_k^{(1)} | h^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | h^{(1)} | \psi_k^{(1)} \rangle \right] \quad (\text{III-50})$$

On peut remarquer que cette formule ne contient ni  $e_k^{(2)}$  ni  $\psi_k^{(2)}$ . La correction  $E^{(2)}$  à l'énergie électronique totale peut donc être obtenue sans résoudre les équations du second ordre (III-47). Si d'autre part on décompose  $\psi_k^{(0)}$  sur la base des orbitales atomiques

$$\psi_k^{(0)} = \sum_{r=1}^n C_{kr}^{(0)} \cdot \varphi_r \quad (\text{III-51a})$$

et si on utilise la relation (III-32) pour  $\psi_k^{(1)}$ ,  $E^{(2)}$  se ramène à la forme [21] suivante:

$$E_u^{(2)} = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n (p_{rs}^{(0)} \cdot h_{rs}^{(2)} + \frac{1}{2} p_{sr}^{(1)} \cdot h_{rs}^{(1)}) \quad (\text{III-51b})$$

u peut être x, y ou z. En présence d'un champ magnétique  $\vec{H}$ , l'énergie électronique totale d'un système moléculaire est décomposable [19] en série de Taylor:

$$E(H_u) = E(0) - \mu_u H_u - \frac{1}{2} \sum_s \chi_{us} H_u H_s - \frac{1}{3!} \sum_s \sum_t \beta_{ust} H_u H_s H_t + \dots \quad (\text{III-52a})$$

$$\mu_u = - \left( \frac{\partial E}{\partial H_u} \right)_0 \quad \chi_{us} = - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial H_u \partial H_s} \right)_0 \quad \beta_{ust} = - \left( \frac{\partial^3 E}{\partial H_u \partial H_s \partial H_t} \right)_0 \quad (\text{III-52b})$$

$H_u, H_s$  et  $H_t$  peuvent être chacun  $H_x, H_y$  ou  $H_z$ .  $\chi_{us}$  est appelé tenseur de susceptibilité magnétique. La susceptibilité magnétique moyenne d'un système moléculaire est égale à la moyenne des composantes diagonales du tenseur de susceptibilité:

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3} (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}) \quad (\text{III-53a})$$

$$\chi_{uu} = - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial H_u^2} \right)_0 \quad u = x, y \text{ ou } z \quad (\text{III-53b})$$

si on prend le champ magnétique suivant la direction u, on peut

écrire à partir de (III-52a):

$$E_u^{(2)} = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n (p_{rs}^{(0)} \cdot h_{rs}^{(2)} + \frac{1}{2} p_{sr}^{(1)} \cdot h_{rs}^{(1)}) = -\frac{1}{2} \chi_{uu} H_u^2 \quad (\text{III-54})$$

la détermination de  $\chi_{uu}$  nécessite la connaissance de  $h_{rs}^{(2)}$ . La relation (III-43c) donne la définition de  $h_{rs}^{(2)}$ :

$$h_{rs}^{(2)} = \frac{H_u^2}{2} \left[ \frac{\partial^2 h_{rs}}{\partial H_u^2} \right]_0 \quad (\text{III-55a})$$

la dérivée seconde de (III-19) dans laquelle on fait tendre  $H_u$  vers zéro conduit à:

$$\left[ \frac{\partial^2 h_{rs}}{\partial H_u^2} \right]_0 = \frac{-e^2}{\hbar^2 c^2} S_{rs}^2 \cdot h_{rs}^{(0)} + \frac{2ie}{\hbar c} S_{rs} \frac{e\hbar}{4imc} I_{rs} + \frac{e^2}{8mc^2} J_{rs} \quad (\text{III-55b})$$

$$h_{rs}^{(2)} = \frac{H_u^2}{2} \left[ -\left(\frac{e}{\hbar c}\right)^2 S_{rs}^2 \cdot h_{rs}^{(0)} + \frac{e^2}{8mc^2} (4 S_{rs} I_{rs} + J_{rs}) \right] \quad (\text{III-55c})$$

en utilisant le changement de variable  $x_u = i H_u$  on a:

$$h_{rs}^{(2)} = x_u^2 \bar{h}_{rs}^{(2)} \quad (\text{III-56a})$$

$$\bar{h}_{rs}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\frac{e}{\hbar c}\right)^2 S_{rs}^2 \cdot h_{rs}^{(0)} + \frac{e^2}{8mc^2} (4 S_{rs} I_{rs} + J_{rs}) \quad (\text{III-56b})$$

d'autre part  $h^{(1)}$  et  $p^{(1)}$  sont des matrices imaginaires pures. Comme pour  $h^{(1)}$ , on peut effectuer le changement de variable suivant:

$$p^{(1)} = x_u \bar{p}^{(1)} = i H_u \bar{p}^{(1)} \quad (\text{III-57a})$$

à l'aide de ce changement de variable,

$$E_u^{(2)} = \left[ \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n \left( \frac{1}{2} \bar{h}_{rs}^{(1)} \bar{p}_{sr}^{(1)} + \bar{h}_{rs}^{(2)} p_{rs}^{(0)} \right) \right] x_u^2 = \frac{1}{2} \chi_{uu} x_u^2 \quad (\text{III-57b})$$

la composante diagonale du tenseur de susceptibilité magnétique sera donnée par:

$$\chi_{uu} = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n (\bar{h}_{rs}^{(1)} \bar{p}_{sr}^{(1)} + 2 \bar{h}_{rs}^{(2)} p_{rs}^{(0)}) \quad (\text{III-57c})$$

dans cette expression les matrices  $\bar{h}^{(1)}$ ,  $\bar{p}^{(1)}$ ,  $\bar{h}^{(2)}$  et  $p^{(0)}$  sont

toutes réelles. Les éléments de la matrice  $\bar{h}^{(1)}$  sont donnés par la relation (III-46b), ceux de  $\bar{h}^{(2)}$  sont donnés par la relation (III-56b). La matrice  $p^{(1)}$  est calculée au moyen du processus itératif décrit par les relations (III-42). Ces matrices dépendent des intégrales  $I_{rs}$  et  $J_{rs}$  définies en (III-18). L'étude de ces intégrales est faite dans le prochain paragraphe.

#### D- ETUDE DES INTEGRALES DE TYPE $I_{rs}$ ET $J_{rs}$ :

Nous avons montré, dans le paragraphe précédant, que les susceptibilités magnétiques moléculaires s'expriment en fonction des intégrales  $I_{rs}$  et  $J_{rs}$  définies en (III-18). Dans ce paragraphe on montre que le calcul de ces intégrales peut se ramener, par des transformations appropriées, à celui d'intégrales de type recouvrement.

##### a)- Transformation des intégrales $I_{rs}$ :

Pour la clarté de l'exposé, nous allons reprendre la formule (III-18a) des intégrales de type  $I_{rs}$ :

$$I_{rs} = \langle \varphi_r | (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s) \cdot \vec{\nabla} | \varphi_s \rangle - \langle \varphi_s | (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_r) \cdot \vec{\nabla} | \varphi_r \rangle \quad (\text{III-58})$$

Les propriétés du produit mixte permettent d'écrire:

$$(\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s) \cdot \vec{\nabla} = \vec{u} \cdot (\vec{\rho}_s \wedge \vec{\nabla}) \quad (\text{III-59a})$$

dans cette expression, on peut faire apparaître le vecteur moment cinétique d'un électron décrit par l'OA  $\varphi_s$ :

$$\vec{L}_s = \vec{\rho}_s \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad (\text{III-59b})$$

$$(\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s) \cdot \vec{\nabla} = \frac{i}{\hbar} \vec{u} \cdot (\vec{\rho}_s \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}) = \frac{i}{\hbar} \vec{u} \cdot \vec{L}_s \quad (\text{III-59c})$$

en utilisant la définition du produit scalaire:

$$(\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s) \cdot \vec{\nabla} = \frac{i}{\hbar} (L_{sx} + L_{sy} + L_{sz}) \quad (\text{III-59d})$$

l'intégrale  $I_{rs}$  (III-58) s'écrit en fonction des composantes du moment cinétique

$$I_{rs} \frac{\hbar}{i} = \langle \varphi_r | L_{sx} + L_{sy} + L_{sz} | \varphi_s \rangle - \langle \varphi_s | L_{rx} + L_{ry} + L_{rz} | \varphi_r \rangle \quad (\text{III-60a})$$

Dans la pratique le champ magnétique est pris parallèlement à l'axe des x, ensuite parallèlement à l'axe des y et enfin parallèlement à l'axe des z. Pour chaque cas l'intégrale:

$$I_{rsu} \frac{\hbar}{i} = \langle \varphi_r | L_{su} | \varphi_s \rangle - \langle \varphi_s | L_{ru} | \varphi_r \rangle \quad (\text{III-60b})$$

u peut être x, y ou z suivant l'orientation du champ magnétique. Les composantes du moment cinétique d'un électron sont données en coordonnées polaires sphériques:

$$L_x = i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{\text{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{III-61a})$$

$$L_y = i\hbar \left( -\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \varphi}{\text{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{III-61b})$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{III-61c})$$

L'action d'une composante du moment cinétique sur une AO  $\varphi_s$  la transforme en une autre OA  $\varphi'_s$ . A titre d'exemple, prenons une OA de type  $p_x$  dont la forme est  $K \sin \theta \cos \varphi$  (K est la partie radiale de cette orbitale):

$$L_z(p_x) = -i\hbar K \sin \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} (\cos \varphi) = i\hbar K \sin \theta \sin \varphi = i\hbar p_y \quad (\text{III-62a})$$

Nous reportons ci-dessous les résultats regroupés:

$$L_x \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ p_z \\ -p_y \end{pmatrix}; \quad L_y \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} 0 \\ -p_z \\ 0 \\ p_x \end{pmatrix}; \quad L_z \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} 0 \\ p_y \\ -p_x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III-62b})$$

ainsi:

$$L_{su}(\varphi_s) = i\hbar \varphi'_s \quad \text{et} \quad L_{ru}(\varphi_r) = i\hbar \varphi'_r \quad (\text{III-62c})$$

$$\text{et} \quad I_{rs} = \langle \varphi_s | \varphi'_r \rangle - \langle \varphi_r | \varphi'_s \rangle \quad (\text{III-63})$$

$\varphi'_r$  et  $\varphi'_s$  sont les transformées respectives de  $\varphi_r$  et  $\varphi_s$  par les formules (III-62). Ainsi une intégrale  $I_{rs}$  est une combinaison

linéaire d'intégrales de recouvrement (II-2c) développées dans le second chapitre de ce mémoire. Nous avons programmé les formules (III-62).

b)- Calcul des intégrales  $J_{rs}$ :

Les intégrales  $J_{rs}$  sont définies par la relation (III-18b):

$$J_{rs} = \langle \varphi_r | (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_r)^2 + (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s)^2 | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-64})$$

sachant que  $\vec{u}$  peut être l'un des vecteurs de base  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$  ou  $\vec{k}$  et que  $\vec{\rho}_r$  et  $\vec{\rho}_s$  s'écrivent:

$$\vec{\rho}_r = \vec{i} x_r + \vec{j} y_r + \vec{k} z_r \quad (\text{III-65a})$$

$$\vec{\rho}_s = \vec{i} x_s + \vec{j} y_s + \vec{k} z_s \quad (\text{III-65b})$$

nous aurons:

$$\vec{u} \wedge \vec{\rho}_r = \vec{u} \wedge (\vec{i} x_r + \vec{j} y_r + \vec{k} z_r) \quad (\text{III-66a})$$

$$\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s = \vec{u} \wedge (\vec{i} x_s + \vec{j} y_s + \vec{k} z_s) \quad (\text{III-66b})$$

si  $\vec{u} = \vec{i}$  alors  $\vec{u} \wedge \vec{\rho}_r = \vec{k} y_r - \vec{j} z_r \quad (\text{III-67a})$

et  $\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s = \vec{k} y_s - \vec{j} z_s \quad (\text{III-67b})$

Nous pouvons donner l'ensemble des formules suivant que le champ magnétique est dirigé suivant  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$  ou  $\vec{k}$ :

$$\vec{u} = \vec{i} ; (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_r)^2 = y_r^2 + z_r^2 ; (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s)^2 = y_s^2 + z_s^2 \quad (\text{III-68a})$$

$$\vec{u} = \vec{j} ; (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_r)^2 = x_r^2 + z_r^2 ; (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s)^2 = x_s^2 + z_s^2 \quad (\text{III-68b})$$

$$\vec{u} = \vec{k} ; (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_r)^2 = x_r^2 + y_r^2 ; (\vec{u} \wedge \vec{\rho}_s)^2 = x_s^2 + y_s^2 \quad (\text{III-68c})$$

L'intégrale  $J_{rs}$  dépendra de l'orientation du champ magnétique:

$$\vec{u} = \vec{i} \quad J_{rs}(x) = \langle \varphi_r | (y_r^2 + z_r^2) + (y_s^2 + z_s^2) | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-69a})$$

$$\vec{u} = \vec{j} \quad J_{rs}(y) = \langle \varphi_r | (x_r^2 + z_r^2) + (x_s^2 + z_s^2) | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-69b})$$

$$\vec{u} = \vec{k} \quad J_{rs}(z) = \langle \varphi_r | (x_r^2 + y_r^2) + (x_s^2 + y_s^2) | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-69c})$$

Sachant que l'opération intégration est une opération linéaire,

les intégrales  $J_{rs}(v)$  seront des combinaisons linéaires d'intégrales:

$$\langle \varphi_r | v_w^2 | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-70})$$

$v$  représente l'une des composante  $x, y$  ou  $z$ ;  $w$  représente l'un des indices  $r$  ou  $s$ . Dans le repère diatomique de la figure (II-1) nous avons:

$$x_r = x_s = x = r \sin\theta \cos\varphi \quad (\text{III-71a})$$

$$y_r = y_s = y = r \sin\theta \sin\varphi \quad (\text{III-71b})$$

l'utilisation des coordonnées elliptiques conduit aux résultats suivants:

$$x_r^2 = x_s^2 = x^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 (\mu^2 - 1)(1 - v^2) \cos^2\varphi \quad (\text{III-72a})$$

$$y_r^2 = y_s^2 = y^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 (\mu^2 - 1)(1 - v^2) \sin^2\varphi \quad (\text{III-72b})$$

$$z_r^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 (1 + \mu v)^2 \quad (\text{III-72c})$$

$$z_s^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 (\mu v - 1)^2 \quad (\text{III-72d})$$

L'intégrale (III-70) présente donc quatre cas possibles:

$$I_1 = \langle \varphi_r | x^2 | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-73a})$$

$$I_2 = \langle \varphi_r | y^2 | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-73b})$$

$$I_3 = \langle \varphi_r | z_r^2 | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-73c})$$

$$I_4 = \langle \varphi_r | z_s^2 | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-73d})$$

Nous avons examiné les intégrales de recouvrement dans le deuxième chapitre et nous avons montré qu'elles se mettent sous la forme d'un produit de deux intégrales:

$$I(\mu, v, \varphi) = I(\mu, v) I(\varphi) \quad (\text{III-74})$$

Ainsi les intégrales (III-73a) et (III-73b) ne diffèrent que par l'intégrale  $I(\varphi)$ . Les intégrales seront présentées sous forme de tableaux de valeurs numériques. Les intégrales (III-73a) et (III-73b) ne diffèrent que par une constante numérique. L'intégrale (III-70) se limitera à trois intégrales différentes en  $I(\mu, v)$  et

qui sont  $\langle \varphi_r | x^2 | \varphi_s \rangle$ ,  $\langle \varphi_r | z_r^2 | \varphi_s \rangle$  et  $\langle \varphi_r | z_s^2 | \varphi_s \rangle$ .

Le calcul des intégrales  $I(\varphi)$  peut se décomposer en quatre types.

$$\text{pour } \langle \varphi_m | x^2 | \varphi_m \rangle \quad I(\varphi) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos m\varphi \cdot \cos m'\varphi \cdot \cos^2 \varphi d\varphi \quad (\text{III-75a})$$

$$\text{pour } \langle \varphi_{-m} | x^2 | \varphi_{-m} \rangle \quad I(\varphi) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin m\varphi \sin m'\varphi \cos^2 \varphi d\varphi \quad (\text{III-75b})$$

$$\text{pour } \langle \varphi_m | y^2 | \varphi_m \rangle \quad I(\varphi) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos m\varphi \cos m'\varphi \sin^2 \varphi d\varphi \quad (\text{III-75c})$$

$$\text{pour } \langle \varphi_{-m} | y^2 | \varphi_{-m} \rangle \quad I(\varphi) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin m\varphi \sin m'\varphi \sin^2 \varphi d\varphi \quad (\text{III-75d})$$

Tableau (III-Ia)

m	m'	I(φ)
0	0	1/2
2	0	1/2√2
0	2	1/2√2
1	1	3/4
2	2	1/2

Tableau (III-Ib)

-m	-m'	I(φ)
0	0	1/2
2	0	0
0	2	0
1	1	1/4
2	2	1/2

Tableau (III-Ic)

m	m'	I(φ)
0	0	1/2
2	0	-1/2√2
0	2	-1/2√2
1	1	1/4
2	2	3/4

Tableau (III-Id)

-m	-m'	I(φ)
0	0	1/2
2	0	0
0	2	0
1	1	3/4
2	2	1/4

Les tableaux (III-Ia), (III-Ib), (III-Ic) et (III-Id) correspondent aux formules (III-75) dans l'ordre.

α) - Calcul de l'intégrale  $\langle \varphi_r | x^2 | \varphi_s \rangle$

Cette intégrale est obtenue en multipliant (II-19b) par (III-72a) et ce en utilisant les coordonnées elliptiques  $(\mu, \nu, \varphi)$ . Cette intégrale peut se décomposer en deux autres:

$$dI(\mu, \nu, \varphi) = dI(\mu, \nu) \cdot dI(\varphi) \quad (\text{III-76})$$

$$dI(\mu, \nu) = N' N \left(\frac{R}{2}\right)^{n+n'+1+2} \cdot D_{\ell \ell' m} \cdot \exp(-\alpha_1 \mu - \alpha_2 \nu) \sum_{u=0}^{\ell-m} \sum_{v=0}^{\ell'-m} C_{\ell mu} \cdot C_{\ell' mv} \cdot$$

$$(\mu + \nu)^{n-m-u} (\mu - \nu)^{n'-m-v} [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{m+1} (1 + \mu\nu)^u (\mu\nu - 1)^v d\mu d\nu$$

(III-77a)

En utilisant les intégrales  $A_i$  et  $B_j$  définies en (II-25) l'intégrale  $\langle \varphi_r | x^2 | \varphi_s \rangle$  s'écrit:

$$I(\mu, \nu, \varphi) = I(\varphi) \cdot N \cdot N' \cdot \left(\frac{R}{2}\right)^{n+n'+3} \cdot D_{\ell \ell' m} \sum_{u=0}^{\ell-m} \sum_{v=0}^{\ell'-m} \sum_{p=0}^w \sum_{p'=0}^{w'} \sum_{q=0}^{m+1} \sum_{q'=0}^{m+1} \sum_{t=0}^u \sum_{t'=0}^v$$

$$C_{\ell mu} C_{\ell' mv} C_{n-m-u}^p C_{n'-m-v}^{p'} C_{m+1}^q C_{m+1}^{q'} C_u^t C_v^{t'} (-1)^{k'} A_i(\alpha_1) \cdot B_j(\alpha_2)$$

(III-77b)

dans cette expression nous avons:

$$w = n-m-u \quad ; \quad w' = n'-m-v \quad (\text{III-77c})$$

$$k' = k + 2 \quad ; \quad i' = i \quad ; \quad j' = j + 2 \quad (\text{III-77d})$$

$I(\varphi)$  est obtenue à partir des tableaux (III-I), c'est cette intégrale qui différencie entre  $\langle \varphi_r | x^2 | \varphi_s \rangle$  et  $\langle \varphi_r | y^2 | \varphi_s \rangle$ . Pour la définition des variables intervenant dans (III-77) se reporter au deuxième chapitre (II-B-a).

β) - Calcul de l'intégrale  $\langle \varphi_r | z_r^2 | \varphi_s \rangle$  :

De la même manière, cette intégrale s'obtient en faisant le produit de (II-19b) par (III-72c). En utilisant la même décomposition que (III-76), l'intégrale  $\langle \varphi_r | z_r^2 | \varphi_s \rangle$  s'écrit:

$$dI(\mu, \nu) = NN' \left(\frac{R}{2}\right)^{n+n'+1+2} D_{\ell\ell'm} \cdot \exp(-\alpha_1\mu - \alpha_2\nu) \sum_{u=0}^{\ell-m} \sum_{v=0}^{\ell'-m} C_{\ell mu} C_{\ell' mv}$$

$$(\mu + \nu)^{n-m-u} (\mu - \nu)^{n'-m-v} [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^m (1 + \mu\nu)^{u+2} (\mu\nu - 1)^v d\mu d\nu$$

(III-78a)

à l'aide des intégrales  $A_i$  et  $B_j$  nous aurons:

$$I(\mu, \nu, \varphi) = I(\varphi) \cdot N \cdot N' \cdot \left(\frac{R}{2}\right)^{n+n'+3} \cdot D_{\ell\ell'm} \sum_{u=0}^{\ell-m} \sum_{v=0}^{\ell'-m} \sum_{p=0}^w \sum_{p'=0}^{w'} \sum_{q=0}^m \sum_{q'=0}^m \sum_{t=0}^{u+2} \sum_{t'=0}^v$$

$$C_{\ell mu} C_{\ell' mv} C_{n-m-u}^p C_{n'-m-v}^{p'} C_m^q C_m^{q'} C_{u+2}^t C_v^{t'} (-1)^{k'} A_{i, (\alpha_1)} \cdot B_{j, (\alpha_2)}$$

(III-78b)

dans cette expression nous avons:

$$k' = k \quad ; \quad i' = i + 2 \quad \text{et} \quad j' = j + 2 \quad \text{(III-78c)}$$

$w$  et  $w'$  ont la même définition qu'en (III-77c). D'autre part  $I(\varphi)$  est la même intégrale que dans le cas des intégrales de recouvrement:

$$I(\varphi) = \delta_{mm'} \quad \text{(III-78d)}$$

donc dans l'expression (III-78b) l'intégrale  $I(\varphi)$  est toujours égale à un. Les autres variables restent inchangées.

$\gamma$ ) - Calcul de l'intégrale  $\langle \varphi_r | z_s^2 | \varphi_s \rangle$  :

La multiplication de (II-19b) par (III-72d) conduit à la formule:

$$dI(\mu, \nu) = NN' \left(\frac{R}{2}\right)^{n+n'+1+2} D_{\ell\ell'm} \cdot \exp(-\alpha_1\mu + \alpha_2\nu) \sum_{u=0}^{\ell-m} \sum_{v=0}^{\ell'-m} C_{\ell mu} C_{\ell' mv}$$

$$(\mu + \nu)^{n-m-u} (\mu - \nu)^{n'-m-v} [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^m (1 + \mu\nu)^u (\mu\nu - 1)^{v+2} d\mu d\nu$$

(III-79a)

en utilisant les intégrales  $A_i$  et  $B_j$

$$I(u, v, \varphi) = N N' \left( \frac{R}{2} \right)^{n+n'+3} \cdot D_{\ell \ell' m} \sum_{u=0}^{\ell-m} \sum_{v=0}^{\ell'-m} \sum_{p=0}^w \sum_{p'=0}^{w'} \sum_{q=0}^m \sum_{q'=0}^m \sum_{t=0}^u \sum_{t'=0}^{v+2}$$

$$C_{\ell mu} C_{\ell' mv} C_{n-m-u}^P C_{n'-m-v}^{P'} C_m^Q C_m^{Q'} C_u^T C_{v+2}^{T'} (-1)^{k'} A_{i'}(\alpha_1) \cdot B_j(\alpha_2)$$

(III-79b)

avec:

$$k' = k \quad ; \quad i' = i + 2 \quad \text{et} \quad j' = j + 2 \quad (\text{III-79c})$$

$I(\varphi)$  qui est aussi égal à un dans cette expression n'a pas été mentionné.  $w$  et  $w'$  gardent la même définition qu'en (III-77c).

Les intégrales  $\langle \varphi_r | x^2 | \varphi_s \rangle$ ;  $\langle \varphi_r | z_r^2 | \varphi_s \rangle$  et  $\langle \varphi_r | z_s^2 | \varphi_s \rangle$  s'expriment, respectivement, à l'aide des formules (III-77b), (III-78b) et (III-79b). Ces formules ne diffèrent de celle de l'intégrale de recouvrement (II-27a) que par les indices. Nous avons ainsi montré que les intégrales  $J_{rs}$  peuvent se ramener, au prix de quelques transformations, à des intégrales de type recouvrement.

Nous avons établi le programme [24] FØRTRAN qui calcule les intégrales  $I_{rs}$  et  $J_{rs}$  à l'aide du processus de calcul des intégrales de recouvrement qui a été établi pour le deuxième chapitre de ce travail. La programmation, dans le cas général, des intégrales  $I_{rs}$  et  $J_{rs}$  nous a épargné la programmation de 820 formules analytiques de type Mulliken.

En conclusion de ce paragraphe, nous avons adapté la technique des perturbation couplée de Hartree-Fock (CHF) de Diercksen et McWeeny à notre méthode CNDO/2-U. Nous avons donné le nom CNDO/2-UM (CNDO/2-U magnétisme) à cette méthode. Nous avons aussi établi le programme FØRTRAN [24] de CNDO/2-UM qui nous permet de calculer les composantes diagonales du tenseur des susceptibilités magnétiques, les susceptibilités magnétiques moyennes ainsi que les anisotropies. Le programme CNDO/2-UM comporte trois parties principales. La première partie donne les valeurs propres et les vecteurs propres en méthode CNDO/2-U. La deuxième partie calcule les intégrales  $I_{rs}$  et  $J_{rs}$  et la troisième partie calcule les susceptibilités par le processus itératif de McWeeny. [5].

### 3°- APPLICATION DE LA METHODE CNDO/2-UM:

Nous appliquerons, dans ce paragraphe, la méthode CNDO/2-UM à l'étude du diamagnétisme moléculaire d'un ensemble de molécules. Pour chaque molécule nous calculerons les trois composantes diagonales du tenseur de susceptibilité:

$$\chi_{uu} = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n (h_{rsu}^{(1)} p_{sr}^{(1)} + 2 h_{rsu}^{(2)} p_{rs}^{(0)}) \quad (\text{III-80a})$$

les trois composantes sont obtenues à partir de (III-80a) en prenant  $u$  égal à  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . D'autre part la susceptibilité  $\chi_{uu}$  est égale à la somme de deux contributions  $\chi_{uu}^d$  et  $\chi_{uu}^p$  respectivement diamagnétique et paramagnétique:

$$\chi_{uu}^d = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n 2 h_{rsu}^{(2)} p_{rs}^{(0)} \quad (\text{III-80b})$$

$$\chi_{uu}^p = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n h_{rsu}^{(1)} p_{sr}^{(1)} \quad (\text{III-80c})$$

Rappelons que c'est  $p^{(1)}$  qui est calculée par un processus itératif. C'est donc la susceptibilité paramagnétique qui se calcule de manière itérative en méthode CHF de McWeeny. On définit la susceptibilité magnétique moyenne d'un composé par la moyenne des trois composantes principales suivant  $x$ ,  $y$  et  $z$ :

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3} (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}) \quad (\text{III-81})$$

L'anisotropie suivant une direction (Oz par exemple) est définie par:

$$\Delta\chi_{zz} = \chi_{zz} - \frac{1}{2} (\chi_{xx} + \chi_{yy}) \quad (\text{III-82})$$

C'est aussi la différence entre la susceptibilité mesurée parallèlement à l'axe Oz de la molécule et la susceptibilité mesurée dans le plan perpendiculaire à cet axe.

Nous avons appliqué la méthode CNDO/2-UM à un ensemble de molécules appartenant à des familles différentes (molécules diatomiques, polyatomiques de petite dimension et polyatomiques).

Les molécules qui ont été étudiées sont celles dont la géométrie a été optimisée dans le second chapitre de ce mémoire. C'est donc la géométrie calculée que nous avons utilisée, dans ce paragraphe, pour le calcul des grandeurs magnétiques.

#### A- MOLECULES DIATOMIQUES:

Comme dans le second chapitre, notre étude sur les molécules diatomiques a été divisée en deux parties. Dans la première, nous avons étudié l'ensemble des molécules diatomiques homonucléaires du bloc s-p du tableau périodique. Dans la deuxième partie, nous avons étudié trois séries de molécules diatomiques hétéronucléaires.

Dans le tableau III-II nous avons regroupé les susceptibilités diamagnétiques, les susceptibilités paramagnétiques, les susceptibilités moyennes et les anisotropies des molécules diatomiques homonucléaires du bloc s-p. L'examen de ce tableau conduit à quelques remarques:

- $\bar{\chi}$  et  $\chi^d$  augmentent le long d'un groupe du tableau périodique et diminuent, en général, le long d'une période.

- $\chi^p$  augmente le long d'un groupe et varie en dents de scie le long d'une période. Pour chaque période c'est la molécule appartenant au groupe de l'oxygène qui possède la valeur maximale de  $\chi^p$ . Pour l'interprétation de ces résultats, rappelons que, par application d'un champ magnétique sur un composé, la vitesse de rotation des électrons autour des noyaux du composé change. Il apparaît un moment magnétique induit qui tend à s'opposer au champ magnétique appliqué (Loi de Lenz). C'est ce phénomène qui est responsable de la composante diamagnétique de la susceptibilité magnétique. Cette composante tend à repousser le composé de la région où est appliqué le champ magnétique. Par contre la composante paramagnétique est due à la présence d'électrons célibataires (Multiplicité de spin supérieure à un) dans le composé. Cette composante, paramagnétique, tend à déplacer le composé vers la région où le champ magnétique est maximum. Nous pouvons donc affirmer que la susceptibilité diamagnétique dépend, en première approximation, de la mobilité des électrons du composé étudié.

Tableau III-II: Susceptibilités magnétiques moyennes et composantes para et diamagnétiques, en unités  $10^{-6}$  uem CGS, des molécules diatomiques homonucléaires.

I		III		IV		V		VI		VII	
$\chi^d$	H <sub>2</sub> -6,46										
$\chi^p$	0										
$\bar{\chi}$	-6,46										
$\Delta\chi_{zz}$	-0,95										
$\chi^d$	Li <sub>2</sub> -57,61	B <sub>2</sub> -37,18	C <sub>2</sub> -28,19	N <sub>2</sub> -21,54	O <sub>2</sub> -16,48	F <sub>2</sub> -13,70					
$\chi^p$	2,49	9,98	3,93	11,05	9,87	2,44					
$\bar{\chi}$	-55,12	-27,20	-24,26	-10,49	-6,61	-11,26					
$\Delta\chi_{zz}$	5,52	-17,45	-4,81	-15,00	+8,12	-3,60					
$\chi^d$	Na <sub>2</sub> -83,49	Al <sub>2</sub> -84,42	Si <sub>2</sub> -70,00	P <sub>2</sub> -57,65	S <sub>2</sub> -49,34	Cl <sub>2</sub> -41,78					
$\chi^p$	3,63	14,99	6,59	21,13	24,53	4,03					
$\bar{\chi}$	-79,86	-69,43	-63,41	-36,52	-24,81	-37,75					
$\Delta\chi_{zz}$	9,62	-28,02	-7,39	-25,48	+24,31	-5,63					
$\chi^d$	K <sub>2</sub> -169,19	Ga <sub>2</sub> -80,99	Ge <sub>2</sub> -71,58	As <sub>2</sub> -62,48	Se <sub>2</sub> -54,08	Br <sub>2</sub> -48,16					
$\chi^p$	4,77	15,63	6,73	21,95	26,87	4,75					
$\bar{\chi}$	-164,42	-65,36	-64,85	-40,53	-27,21	-43,41					
$\Delta\chi_{zz}$	24,04	-28,85	-7,29	-25,11	+23,30	-5,55					
$\chi^d$	Rb <sub>2</sub> -234,30	In <sub>2</sub> -116,39	Sn <sub>2</sub> -104,69	Sb <sub>2</sub> -94,64	Te <sub>2</sub> -83,51	I <sub>2</sub> -76,54					
$\chi^p$	5,14	17,74	8,18	27,52	28,01	5,96					
$\bar{\chi}$	-229,16	-98,65	-96,51	-67,12	-55,50	-70,58					
$\Delta\chi_{zz}$	33,28	-35,99	-9,60	-30,50	+9,13	-8,25					
$\chi^d$	Cs <sub>2</sub> -297,03	Tl <sub>2</sub> -139,00	Pb <sub>2</sub> -122,65	Bi <sub>2</sub> -108,44	Po <sub>2</sub> -95,41	At <sub>2</sub> -85,86					
$\chi^p$	6,57	19,87	9,50	32,59	37,38	6,89					
$\bar{\chi}$	-290,46	-119,13	-113,15	-75,85	-65,98	-78,97					
$\Delta\chi_{zz}$	47,77	-38,80	-9,31	-34,45	+29,43	-8,34					

Elle dépend donc de l'électropositivité des atomes. La méthode CNDO/2-UM reproduit bien cette variation puisque  $\chi^d$  augmente le long d'un groupe et diminue le long d'une période.  $\bar{\chi}$  est la somme de deux composantes  $\chi^d$  et  $\chi^p$  de signes opposés. En valeur absolue,  $\chi^d$  est le terme le plus important.  $\bar{\chi}$  varie donc comme  $\chi^d$  sauf pour le groupe de l'oxygène (Groupe VI). En effet les molécules  $O_2$ ,  $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$  et  $Po_2$  possèdent deux électrons célibataires (Terme moléculaire  $^3\Sigma_g^-$ ) et sont donc paramagnétiques. La méthode CNDO/2-UM prévoit pour ces molécules la plus grande valeur de  $\chi^p$  de chaque période. Ainsi, on peut affirmer que la méthode CNDO/2-UM reproduit assez bien les variations, le long d'un groupe et le long d'une période, des composantes de susceptibilité magnétique des molécules diatomiques homonucléaires.

Le tableau III-III regroupe les résultats obtenus en méthode CNDO/2-UM pour trois séries de molécules diatomiques hétéronucléaires. Dans la série des hydrures d'alcalins,  $\chi^d$  augmente en valeur absolue quand on passe de Li à Rb. Ceci est en accord avec la diminution de l'électronégativité dans un groupe. Cette variation reste la même, pour  $\chi^d$ , dans les deux autres séries de molécules. La susceptibilité paramagnétique  $\chi^p$  augmente aussi le long d'un groupe. On remarque que les monoxydes CO, SiO, GeO et SnO ont un caractère paramagnétique plus marqué que les deux autres séries. La susceptibilité moyenne  $\bar{\chi}$  augmente, en valeur absolue, quand on parcourt ces trois séries de molécules. Si on compare le  $\bar{\chi}$  de LiH et de FH on remarque un caractère diamagnétique plus marqué dans LiH que dans FH, ceci est dû au caractère ionique plus marqué dans FH que dans LiH, les électrons sont plus mobiles dans LiH que dans FH. Les anisotropies sont positives dans la série des hydrures des alcalins, elles sont négatives dans les deux autres séries de molécules. On peut attribuer cette différence à la présence des doublets libres. En méthode CNDO, qui ne tient compte que des électrons de valence, il n'y a aucun doublet libre dans LiH et dans les autres hydrures d'alcalins, par contre il y a trois doublets libres de l'halogène dans la molécule FH et les autres hydrures d'halogènes. Cette différence pourrait expliquer la différence des anisotropies.

TABLEAU III-III: Susceptibilités magnétiques moyennes et composantes para et diamagnétiques, en unités  $10^{-6}$  uem CGS, des molécules diatomiques hétéronucléaires.

AB	$\chi^d$	$\chi^p$	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi_{zz}$
LiH	-20,62	0,75	-19,87	7,24
NaH	-25,99	1,33	-24,66	10,56
KH	-35,50	4,89	-30,61	12,23
RbH	-48,52	2,78	-45,73	20,62
FH	-9,06	1,11	-7,95	-1,40
ClH	-24,04	3,32	-20,72	-4,08
BrH	-27,39	2,61	-24,78	-2,48
IH	-41,35	5,18	-36,17	-6,91
CO	-21,04	11,40	-9,64	-11,09
SiO	-34,97	13,28	-21,69	-13,44
GeO	-34,26	20,88	-13,38	-15,64
SnO	-46,02	14,85	-31,17	-16,24

COMMENTAIRES: Ces commentaires sont valables pour les tableaux III-II et III-III.  $\chi^d$  est la composante moyenne de la susceptibilité diamagnétique.  $\chi^p$  est la composante moyenne de la susceptibilité paramagnétique.  $\bar{\chi}$  est la susceptibilité magnétique moyenne et  $\Delta\chi_{zz}$  est l'anisotropie suivant Oz.

Les mesures expérimentales des grandeurs magnétiques, comme la susceptibilité et l'anisotropie, ne sont pas nombreuses. De plus, la majorité des valeurs expérimentales sont déterminées en phase gazeuse et sont souvent imprécises. Des calculs *ab initio*, sur de petites molécules seulement, peuvent servir de base de comparaison et remplacent donc les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont absentes. Dans le tableau III-IVa, nous avons reporté les susceptibilités magnétiques moyennes de quelques molécules diatomiques. A titre de comparaison, nous avons reporté les valeurs de Bley [7], de Boucekkine [10] et les valeurs expérimentales quand elle sont connues.

Dans le procédé de Bley [7], l'auteur a négligé les intégrales biélectroniques. Le tableau III-IVa montre que les valeurs obtenues au moyen de CNDO/2-UM sont assez proches de celles données par Boucekkine [10]. Ceci peut être expliqué par le fait que notre procédé ne diffère de celui de Boucekkine que par la méthode de résolution des équations CHF. Boucekkine utilise la méthode de Stevens-Pitzer-Lipscomb [4] qui consiste à résoudre un système de dimension  $N = n(n - m)$ . Par contre, nous utilisons le procédé itératif, de Diercksen et McWeeny [5] pour résoudre les équations CHF. A l'examen du tableau III-IVa, on peut affirmer que la méthode CNDO/2-UM surestime généralement les susceptibilités diamagnétiques moyennes des molécules diatomiques. Nous pouvons relier ce défaut au défaut classique de la méthode CNDO/2 qui exagère les potentiels d'ionisation et les énergies des orbitales moléculaires en général.

Le tableau III-IVb est un tableau comparatif, de nos résultats avec ceux de De La Vega et Hameka [28]; pour les susceptibilités moyennes et les anisotropies de quelques molécules diatomiques. Ce tableau montre que même si les valeurs de  $\bar{\chi}$ , obtenues au moyen de CNDO/2-UM, sont surestimées, elles reproduisent bien la variation de cette grandeur dans une série de molécules. En effet, quand on parcourt la série de  $\text{Li}_2$  à  $\text{F}_2$ ,  $\bar{\chi}$  diminue de  $\text{Li}_2$  à  $\text{N}_2$  et augmente pour  $\text{F}_2$ . Cette variation est bien reproduite par notre méthode. La méthode CNDO/2-UM reproduit aussi la variation de  $\Delta\chi_{zz}$ . Nous avons reporté les valeurs expérimentales, de cette grandeur, quand

TABLEAU III-IVa: Susceptibilités diamagnétiques moyennes de quelques molécules diatomiques.

$\bar{\chi}$	Bley [7]	Boucekkine [10]	CNDO/2-UM	Expérience
H <sub>2</sub>	-3,30	-6,46	-6,46	-3,9 [25]
Li <sub>2</sub>	-26,47	-64,17	-55,12	-28,9 [27]
C <sub>2</sub>	-13,95	-24,93	-24,26	-20,5 [28]
N <sub>2</sub>	+1,52	-10,11	-10,49	-13,3 [25]
HF	-4,97	-7,62	-7,95	-8,6 [25]
LiH	-11,10	/	-19,87	-4,6 [26]

Commentaires: pour les deux tableaux III-IVa et III-IVb les grandeurs magnétiques sont données en 10<sup>-6</sup> uem CGS.

TABLEAU III-IVb: Comparaison des susceptibilités magnétiques et anisotropies obtenues au moyen de CNDO/2-UM avec celles obtenues par des méthodes plus élaborées.

AB	$\bar{\chi}$		$\Delta\chi_{zz}$		
	CNDO/2-UM	De La Vega Hameka[28]	CNDO/2-UM	De La Vega Hameka[28]	Expérience
Li <sub>2</sub>	-55,12	-32,68	5,52	2,84	/
C <sub>2</sub>	-24,26	-20,50	-4,81	0,29	/
N <sub>2</sub>	-10,49	-13,84	-15,00	-3,64	-8,6 ± 0,3
F <sub>2</sub>	-11,26	-18,58	-3,60	7,35	/ (a)
LiH	-19,87	-9,61	7,24	0,28	/
FH	-7,95	-8,42	-1,40	7,28	/
CO	-9,64	-15,91	-11,09	-1,24	-8,2 ± 0,9 (b)

Commentaires: Pour les valeurs expérimentales, (a) voir refs 29 et 30 ; pour (b) voir ref. 31 .

elles sont connues. Le  $\Delta\chi_{zz}$  expérimental de  $H_2$  est égal à  $-0,55 \cdot 10^{-6}$  uem CGS [32,33] alors que la valeur calculée par notre méthode est égale à  $-0,95 \cdot 10^{-6}$  uem CGS. Ainsi, et à l'étude du tableau III-IVb on peut remarquer que la méthode CNDO/2-UM surestime les anisotropies.

Pour terminer ce paragraphe sur les molécules diatomiques, nous avons regroupé dans le tableau III-IVc les susceptibilités magnétiques de quelques molécules diatomiques homonucléaires en utilisant la systématique magnétochimique additive de P. Pascal [34,35]. Une systématique magnétochimique repose sur un ensemble de valeurs caractéristiques, d'atomes ou de liaisons, qui permettent de calculer a priori la susceptibilité diamagnétique d'une molécule. Ce tableau permet de faire la remarque suivante: la méthode CNDO/2-UM reproduit bien la variation de la susceptibilité diamagnétique obtenue, pour ces molécules, à l'aide de la systématique de Pascal. En conclusion de ce paragraphe sur les molécules diatomiques, nous pouvons affirmer que la méthode CNDO/2-UM reproduit bien la variation de  $\bar{\chi}$  et  $\Delta\chi_{zz}$  d'une série de molécules MX lorsque X parcourt un groupe ou une période du tableau de Mendeleiev. Les valeurs numériques étant, elles mêmes, assez surestimées.

TABLEAU III-IVc: Susceptibilités diamagnétiques de quelques molécules diatomiques homonucléaires obtenues au moyen de la systématique additive de Pascal [34]

$\bar{\chi}$	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
CNDO/2-UM	-11,26	-37,75	-43,41	-70,58
Pascal[34]	-12,6	-40,2	-61,2	-89,2
$\bar{\chi}$	$N_2$	$P_2$	$As_2$	
CNDO/2-UM	-10,49	-36,52	-40,53	
Pascal[34]	-11,1	-20,0	-42,0	

Commentaires:  $\bar{\chi}$  est donné en unités  $10^{-6}$  uem CGS .

B- MOLECULES POLYATOMIQUES CENTROSYMETRIQUES:

Nous avons étudié deux types de petites molécules centrosymétriques. Le premier comporte une étude sur les molécules triatomiques linéaires  $AX_2$  (X étant un halogène). La deuxième partie porte sur les molécules  $AX_3$  planes.

Le tableau III-Va rassemble les résultats obtenus en méthode CNDO/2-UM, pour trois séries de molécules  $AX_2$  linéaires. A l'examen de ce tableau on voit aisément que, pour une série  $AX_2$ , le  $\chi^d$  et  $\bar{\chi}$  augmentent en valeur absolue quand X parcourt le groupe des halogènes du fluor à l'iode. La variation de  $\chi^d$ , obtenue au moyen de CNDO/2-UM, respecte la variation de l'électronégativité dans un groupe. Ce sens de variation reste aussi valable, en valeur algébrique, pour  $\chi^p$ ; signalons une légère discontinuité dans la variation de  $\chi^p$  pour l'atome de brome. Nous avons rencontré cette discontinuité pour les éléments de la quatrième période, dans le second chapitre de ce mémoire, dans le calcul des potentiels d'ionisation et des énergies d'atomisation. A notre connaissance, les valeurs expérimentales des grandeurs magnétiques de ces molécules ne sont pas connues. Même la systématique de Pascal ne peut être appliquée à ces molécules à cause de l'absence des paramètres de Be, Mg, Ca, Sr et Ba. Ainsi il ne nous est pas possible de faire une étude comparative des résultats pour ce type de molécules.

Dans le tableau III-Vb nous avons regroupé les résultats obtenus pour une série de molécules, trihalogénures de bore, centrosymétriques planes. Le  $\chi^d$  et  $\bar{\chi}$  augmentent, en valeur absolue, quand on passe du fluor à l'iode. Cette variation est en accord avec la variation de l'électronégativité. Dans ce tableau nous avons aussi reporté les  $\bar{\chi}$ , de cette série de molécules, obtenues au moyen de la systématique additive de Pascal [34]. Dans ce cas, non seulement les deux ensembles de résultats varient de la même manière mais on peut affirmer qu'il y a un assez bon accord entre eux. En l'absence de valeurs expérimentales, les résultats de Pascal constituent un bon critère de comparaison puisqu'ils sont souvent très proches des résultats expérimentaux.

TABLEAU III-Va: Grandeurs magnétiques des molécules AX<sub>2</sub> linéaires au moyen de CNDO/2-UM.

AX <sub>2</sub>	$\chi^d$	$\chi^p$	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi_{zz}$
BeF <sub>2</sub>	-27,80	7,60	-20,20	-5,21
BeCl <sub>2</sub>	-70,17	10,47	-59,70	-5,11
BeBr <sub>2</sub>	-80,81	10,28	-70,53	-5,81
BeI <sub>2</sub>	-112,58	15,35	-97,23	-9,99
MgF <sub>2</sub>	-33,89	4,45	-29,44	-0,11
MgCl <sub>2</sub>	-75,99	11,25	-64,74	0,14
MgBr <sub>2</sub>	-91,48	11,24	-80,24	-0,03
MgI <sub>2</sub>	-128,06	17,83	-110,23	-4,80
CaF <sub>2</sub>	-31,60	2,68	-28,92	2,03
SrF <sub>2</sub>	-36,43	1,91	-34,52	3,04
BaF <sub>2</sub>	-36,18	2,43	-33,75	2,55

Commentaires: les grandeurs magnétiques des deux tableaux sont données en unité 10<sup>-6</sup> uem CGS

TABLEAU III-Vb: Grandeurs magnétiques des molécules AX<sub>3</sub> planes au moyen de CNDO/2-UM.

AX <sub>3</sub>	$\chi^d$	$\chi^p$	$\bar{\chi}$	$\bar{\chi}$ Pascal (a)	$\Delta\chi_{zz}$
BH <sub>3</sub>	-30,13	4,51	-26,52	-15,79	2,21
BF <sub>3</sub>	-35,96	15,17	-20,79	-25,90	5,96
BCl <sub>3</sub>	-84,71	21,67	-63,04	-67,30	18,66
BBr <sub>3</sub>	-94,83	26,99	-67,84	-98,80	28,18
BI <sub>3</sub>	-137,71	34,82	-111,12	-140,80	37,54

Commentaires: (a) correspond à la référence [34]

C- MOLECULES AX<sub>2</sub> ANGULAIRES ET AX<sub>3</sub> PYRAMIDALES:

La géométrie de ces molécules a été optimisée dans le deuxième chapitre de notre mémoire. Nous avons utilisé la géométrie obtenue par la méthode CNDO/2-U. Le tableau III-VIa rassemble les grandeurs magnétiques de la série AH<sub>2</sub> des éléments du groupe VI de l'oxygène, les grandeurs magnétiques de OF<sub>2</sub>, OCl<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> et enfin les résultats de la série des molécules pyramidales AH<sub>3</sub> (A appartenant au groupe V du tableau périodique).

Dans chaque série AH<sub>n</sub>,  $\chi^d$  et  $\bar{\chi}$  augmentent, en valeur absolue, quand l'atome A parcourt l'un des groupes V ou VI. Le caractère paramagnétique augmente lui aussi dans une série AH<sub>n</sub>, mais l'effet diamagnétique l'emporte sur l'effet paramagnétique pour les deux séries AH<sub>2</sub> et AH<sub>3</sub>. Ce sens de variation reste valable pour OF<sub>2</sub> et OCl<sub>2</sub>. On remarque cependant, pour O<sub>3</sub>, un caractère paramagnétique beaucoup plus marqué que le caractère diamagnétique. La méthode CNDO/2-UM prévoit la molécule O<sub>3</sub> paramagnétique.

Nous avons donné le tableau III-VIb pour comparer nos résultats avec les résultats expérimentaux [36] et les résultats théoriques de Moccia [37]. La susceptibilité diamagnétique donnée par la méthode CNDO/2-UM est en accord avec les résultats de Moccia et reproduit bien les résultats expérimentaux puisque l'erreur relative n'excède pas 13%. La méthode CNDO/2-UM reproduit moins bien les susceptibilités paramagnétiques. Pour cette grandeur, nos résultats sont comparables à ceux de Moccia sauf pour le méthane où la différence observée est très importante. En ce qui concerne la susceptibilité moyenne, la méthode CNDO/2-UM est en assez bon accord avec l'expérience pour HF, H<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> puisque l'erreur relative ne dépasse pas, dans ce cas, 15%. La susceptibilité magnétique moyenne du méthane est assez surestimée par notre méthode. Nous avons déjà rencontré ce défaut pour les molécules diatomiques. Une remarque s'impose à ce niveau, ce défaut de la méthode CNDO/2-UM prend son origine dans les solutions du système non perturbé et non dans la technique des perturbations elle-même. On retrouve les défauts de CNDO/2 et CNDO/2-U dans le calcul des grandeurs magnétiques.

TABLEAU III-VIa: Méthode CNDO/2-UM appliquée aux molécules  $AX_2$  angulaires et  $AH_3$  pyramidales.

$AX_n$	$\chi^d$	$\chi^p$	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi_{zz}$
$OH_2$	-13,80	2,50	-11,30	1,63
$SH_2$	-32,24	4,04	-28,20	4,51
$SeH_2$	-35,51	4,11	-31,40	7,21
$TeH_2$	-49,89	6,11	-43,78	7,39
$PoH_2$	-54,52	6,57	-47,95	10,52
$OF_2$	-21,62	9,98	-11,64	11,18
$OCl_2$	-49,02	14,57	-34,45	19,77
$O_3$	-13,19	18,20	+5,01	-6,61
$NH_3$	-20,41	3,74	-16,66	4,52
$PH_3$	-41,66	5,51	-36,14	10,08
$AsH_3$	-44,46	5,36	-39,10	13,17

TABLEAU III-VIb: Comparaison de certains résultats CNDO/2-UM avec l'expérience.

Molécule	Méthode	$\chi^d$	$\chi^p$	$\bar{\chi}$
HF	Moccia [37]	-10,87	0,52	-10,35
	CNDO/2-UM	-9,06	1,11	-7,95
	Expérience	-9,30	0,70	-8,60
$H_2O$	Moccia	-15,47	1,14	-14,33
	CNDO/2-UM	-13,80	2,50	-11,30
	Expérience	-14,82	1,82	-13,0
$NH_3$	Moccia	-21,77	2,55	-19,48
	CNDO/2-UM	-20,41	3,74	-16,66
	Expérience	-23,38	4,68	-18,7
$CH_4$	Moccia	-29,22	6,68	-22,54
	CNDO/2-UM	-29,89	1,88	-28,01
	Expérience	-26,44	9,24	-17,4

Commentaires: Les résultats des deux tableaux sont donnés en unités  $10^{-6}$  uem CGS. Les résultats expérimentaux sont tirés de W.Haberditzl [36].

En conclusion sur ce paragraphe, portant sur les petites molécules  $AH_n$  angulaires et pyramidales, nous pouvons affirmer que la méthode CNDO/2-UM reproduit bien la variation des grandeurs magnétiques de ces molécules lorsque l'atome A parcourt un groupe du tableau périodique. De plus, les valeurs calculées pour les molécules  $H_2O$  et  $NH_3$  sont en assez bon accord avec l'expérience. La susceptibilité magnétique moyenne de  $CH_4$  est assez surestimée.

#### D- APPLICATION DE CNDO/2-UM A QUELQUES MOLECULES CONJUGUEES:

Les grandeurs magnétiques des molécules organiques conjuguées ont été les plus étudiées à cause de l'importance des hydrocarbures conjugués dans l'industrie chimique. Aussi, la délocalisation des électrons  $\pi$  accentue le diamagnétisme moléculaire. Nous avons, pour cela, étudié dix composés organiques conjugués. Les trois premiers sont l'acétylène, l'éthylène et le transbutadiène. Nous avons aussi étudié les propriétés magnétiques du benzène, du fluorobenzène et du chlorobenzène. Nous avons enfin étudié la série des p-halogéno-anilines puisque nous avons trouvé, dans la littérature, les valeurs expérimentales de  $\bar{\chi}$  de cette série.

Le tableau III-VIIa rassemble les grandeurs magnétiques, de ces composés, calculées par la méthode CNDO/2-UM. L'examen de la première colonne de ce tableau montre que  $\chi^d$  augmente, en valeur absolue, quand on descend dans le tableau. Cette grandeur dépend du nombre d'atomes et du nombre d'électrons  $\pi$  délocalisés. C'est ainsi que  $\chi^d$  de  $C_4H_6$  est de l'ordre de trois fois celui de  $C_2H_4$  alors que le nombre d'atomes n'a que doublé au plus. La délocalisation des électrons du système  $\pi$  est accentuée par la présence d'un champ magnétique. Dans un cycle benzénique, le champ magnétique provoque un courant d'électrons autour du cycle, comme il le ferait dans une spire conductrice. Ce courant de cycle crée en retour un champ magnétique qui s'oppose à la cause qui lui donne naissance. La présence du noyau benzénique justifie donc la valeur importante du  $\chi^d$  du benzène. Dans la série  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5F$ ,  $C_6H_5Cl$  la susceptibilité diamagnétique augmente. Nous pouvons interpréter ce fait par la délocalisation supplémentaire introduite par le

TABLEAU III-VIIa: Etude de quelques molécules organiques conjuguées au moyen de CNDO/2-UM.

Molécule	$\chi^d$	$\chi^p$	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi_{zz}$
$C_2H_2$	-40,53	8,29	-32,24	-2,67
$C_2H_4$	-52,17	15,05	-37,12	-13,99
$C_4H_6$	-141,93	60,10	-81,68	-58,89
$C_6H_6$	-246,50	109,62	-136,88	-135,34
$C_6H_5F$	-248,79	112,96	-135,83	-128,06
$C_6H_5Cl$	-262,28	114,70	-147,58	-119,79
p F- $C_6H_4NH_2$	-308,35	148,17	-160,24	-179,69
p Cl- $C_6H_4NH_2$	-321,93	150,86	-171,07	-172,38
p Br- $C_6H_4NH_2$	-324,62	153,62	-171,00	-169,33
p I- $C_6H_4NH_2$	-338,24	156,69	-181,56	-166,11

TABLEAU III-VIIb: Etude comparative des résultats CNDO/2-UM avec l'expérience.

Molécule	$\bar{\chi}$		$\Delta\chi_{zz}$	
	CNDO/2-UM	Expérience	CNDO/2-UM	Expérience
$C_2H_2$	-32,24	-20,8 (a)	-2,67	/
$C_2H_4$	-37,12	-23,6 (a)	-13,99	-6,0 (c)
$C_4H_6$	-81,68	-40,3 (a)	-58,89	-17,95 (d)
$C_6H_6$	-136,88	-68,9 (b)	-135,34	-59,7 (e)
$C_6H_5F$	-135,83	-58,4 (g)	-128,06	-58,3 (f)
$C_6H_5Cl$	-147,58	-69,5 (g)	-119,79	/
p F- $C_6H_4NH_2$	-160,24	-66,7 (h)	-179,69	/
p Cl- $C_6H_4NH_2$	-171,07	-76,7 (h)	-172,38	/
p Br- $C_6H_4NH_2$	-171,00	-85,0 (h)	-169,33	/
p I- $C_6H_4NH_2$	-181,56	-97,2 (h)	-166,11	/

COMMENTAIRES: Les résultats sont donnés en unité  $10^{-6}$  uem CGS.  
 (a) valeurs expérimentales [44]; (b) valeur exp. [45]  
 (c) évaluation approximative [41]; (d) et (f) sont  
 extraites de [46]; (e) tirées de [45]; (h) et (g)  
 sont des valeurs expérimentales tirées de [47].\*

doublet de l'halogène. Dans la série des p-halogénoanilines le  $\chi^d$  varie conformément à la variation de l'électronégativité des halogènes. La susceptibilité magnétique moyenne de ces composés varie parallèlement à  $\chi^d$ . La susceptibilité paramagnétique, elle, augmente quand on descend dans le tableau III-VIIa.

Le problème de l'origine de l'anisotropie des molécules planes conjuguées a été abordé par divers auteurs [36-40] au moyen de méthodes d'orbitales moléculaires empiriques et SCF semiempiriques ne tenant compte que des électrons  $\pi$ . Dès 1954, J. Hoarau [41] a montré que le système  $\pi$  ne pouvait, à lui seul, rendre compte de toute l'anisotropie. Boucekkine [9] a procédé à une analyse théorique détaillée des divers termes contribuant à l'anisotropie de la molécule de benzène en méthode CNDO/2. Cet auteur a montré que pour cette molécule, la contribution  $\Delta\chi^\pi$ , provenant du système  $\pi$ , constitue la principale contribution à l'anisotropie totale du benzène. Sous l'effet d'un champ magnétique les électrons  $\pi$  du noyau aromatique donnent naissance à un "courant de cycle" [42, 43]. Ce modèle permet de rationaliser le diamagnétisme des composés aromatiques. Le système  $\pi$  constituant la principale contribution à l'anisotropie, en méthode CNDO/2-UM le  $\Delta\chi_{zz}$  diminue, en valeur absolue, quand on passe du benzène au fluorobenzène et au chlorobenzène. En effet, la substitution d'un hydrogène par un fluor donne le fluorobenzène qui possède des effets inductifs et de résonance importants mais opposés. Le fluor est très électronégatif et par effet inductif il attire les électrons du système  $\sigma$ . D'autre part, une des paires libres p du fluor est parallèle aux orbitales p du cycle aromatique; ces électrons peuvent participer à la conjugaison. L'effet inductif du fluor l'emporte sur l'effet de résonance [48], on dit que l'halogène désactive le cycle aromatique. Il est donc normal que  $\Delta\chi_{zz}$  du fluorobenzène soit, en valeur absolue, plus petite que celle du benzène car le système  $\pi$  du benzène est plus riche en électrons que celui du fluorobenzène. Le  $\Delta\chi_{zz}$  du chlorobenzène est plus petit que celui du fluorobenzène. Dans ce cas l'atome de chlore est moins électronégatif que le fluor mais par contre l'effet mésomère donneur du chlore est diminué car le recouvrement  $2p(C)-3p(Cl)$  n'est pas très important. Dans

ce cas, le cycle du chlorobenzène se trouvera encore plus désactivé que celui du fluorobenzène. Ce raisonnement reste valable pour expliquer la diminution, en valeur absolue, de l'anisotropie quand on passe du para fluoroaniline au para iodoaniline. En effet, en parcourant le groupe des halogènes du fluor à l'iode l'effet mésomère donneur de l'halogène diminue considérablement de sorte qu'il est inexistant dans le cas de l'iode dont l'OA 5p ne pourra se recouvrir avec l'OA 2p du carbone.

Dans le tableau III-VIIb nous avons comparé nos résultats avec les résultats expérimentaux quand ils sont connus. La méthode CNDO/2-UM reproduit bien la variation expérimentale de la susceptibilité moyenne. Cette grandeur augmente, en valeur absolue, de  $C_2H_2$  à  $C_4H_6$  en méthode CNDO/2-UM et expérimentalement. La délocalisation des électrons  $\pi$  augmente de  $C_2H_2$  à  $C_4H_6$  et explique ainsi cette augmentation de  $\bar{\chi}$ . Un autre fait remarquable, est que notre méthode reproduit très bien la variation de  $\bar{\chi}$  dans la série  $C_6H_6$ ;  $C_6H_5F$  et  $C_6H_5Cl$ . En effet, la susceptibilité moyenne diminue, en valeur absolue, de  $C_6H_6$  à  $C_6H_5F$  et augmente, toujours en valeur absolue, quand on passe à  $C_6H_5Cl$ . Cette variation est remarquablement bien reproduite par la méthode CNDO/2-UM.

La susceptibilité magnétique moyenne augmente, en valeur absolue, dans la série des para halogénoanilines. Cette variation est aussi bien traduite par notre méthode. Il faudrait cependant signaler une légère discontinuité pour le para bromoaniline. Ce défaut provient de la paramétrisation des éléments de la quatrième période. Cette discontinuité a déjà été rencontrée, pour les énergies d'atomisation, dans le second chapitre de ce mémoire. Si la variation expérimentale est bien reproduite pour  $\bar{\chi}$ , les valeurs calculées sont nettement surestimées par notre méthode. Nous avons rencontré ce défaut pour les molécules diatomiques et nous l'avons attribué à la méthode CNDO/2 - CNDO/2-U qui surestime les valeurs propres. Nous pouvons donc affirmer que la méthode CNDO/2-UM, même si elle surestime les  $\bar{\chi}$ , a le mérite de reproduire convenablement la variation expérimentale de cette grandeur physique dans une série de molécules. Signalons que Boucekkine [11] a proposé un moyen,

TABEAU III-VIIc: Rapports entre anisotropies expérimentales et anisotropies calculées.

	$C_2H_4$	$C_4H_6$	$C_6H_6$	$C_6H_5F$
$\frac{(\Delta\chi_{zz})_{Exp.}}{(\Delta\chi_{zz})_{Cal.}}$	0,43	0,30	0,44	0,45

Commentaires:  $(\Delta\chi_{zz})_{Exp.}$  est l'anisotropie expérimentale  
 $(\Delta\chi_{zz})_{Cal.}$  est l'anisotropie calculée par CNDO/2-UM

qui consiste à modifier les exposants de Slater des OA, pour éliminer ce défaut de la méthode CNDO/2 appliquée au magnétisme moléculaire.

Les valeurs expérimentales de l'anisotropie ne sont pas nombreuses pour permettre une étude comparative complète de cette grandeur. Pour les quelques valeurs expérimentales dont on dispose, nous pouvons affirmer que la variation donnée par l'expérience est bien reproduite par la méthode CNDO/2-UM. C'est ainsi que le  $\Delta\chi_{zz}$  augmente, en valeur absolue, quand on passe de  $C_2H_4$  à  $C_4H_6$  à cause de la présence d'un système  $\pi$  plus important dans  $C_4H_6$  que dans  $C_2H_4$ . L'anisotropie diminue, en valeur absolue, de  $C_6H_6$  vers  $C_6H_5F$ . Cette diminution de l'anisotropie dans  $C_6H_5F$  et qui est due à la présence du fluor qui désactive le cycle benzénique est bien traduite par la méthode CNDO/2-UM. En plus du fait que notre méthode reproduit la variation expérimentale de l'anisotropie, le tableau III-VIIc montre que les rapports, entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques, sont presque constants sauf pour la molécule de transbutadiène. Nous devons signaler, cependant, que les valeurs numériques calculées pour l'anisotropie sont, elles aussi, assez surestimées. Le tableau III-VIIc montre que les anisotropies sont régulièrement surestimées. Il est donc possible de dire que les anisotropies calculées en méthode CNDO/2-UM sont assez surestimées mais reproduisent bien la variation expérimentale.

#### 4° CONCLUSIONS:

Nous avons mis au point, dans ce chapitre, une méthode CNDO/2-UM [49] qui est l'application de la méthode CNDO/2-U [1] au calcul des grandeurs magnétiques du second ordre. La méthode CNDO/2-UM repose sur la technique des perturbations couplée de Hartree-Fock (CHF) proposée par Diercksen et McWeeny [5]. Nous avons développé cette théorie des perturbations couplée dans le cadre de la méthode CNDO sur une base d'orbitales atomiques invariantes de jauge (OAIJ) et à l'approximation de London [6]. Nous avons étudié, en détail [19] et dans le cas général, les intégrales  $I_{rs}$  et  $J_{rs}$  intervenant dans le calcul des susceptibilités magnétiques. Du fait que la paramétrisation CNDO/2-U couvre l'ensemble des éléments du tableau périodique, nous avons appliqué la méthode CNDO/2-UM à l'étude du diamagnétisme moléculaire de 81 composés appartenant à des familles différentes (31 molécules diatomiques homonucléaires, 12 molécules diatomiques hétéronucléaires, 11 molécules  $AX_2$  linéaires, 5 molécules  $AX_3$  planes, 8 molécules  $AX_2$  angulaires, 3 molécules  $AX_3$  pyramidales,  $CH_4$  et 10 composés organiques conjugués plans). La méthode CNDO/2-UM reproduit convenablement la variation de la susceptibilité moyenne et de l'anisotropie de chaque série MX lorsque X parcourt un groupe ou une période du tableau de Mendeleiev. De plus, les valeurs numériques calculées pour les molécules  $H_2O$  et  $NH_3$  sont en assez bon accord avec l'expérience. Pour les autres composés étudiés, notre méthode surestime généralement, les grandeurs magnétiques  $\bar{\chi}$  et  $\Delta\chi_{zz}$  calculées. Nous avons cependant constaté, au cours de cette étude, que la méthode CNDO/2-UM surestime de manière assez régulière les susceptibilités et les anisotropies. Ce défaut n'est pas attribuable à la technique des perturbations elle-même mais à la paramétrisation CNDO/2 CNDO/2-U. Il est possible d'améliorer les résultats de notre méthode en utilisant le procédé proposé par Boucekkine [11] et qui consiste à modifier les exposants de Slater des OA. Sur le plan technique, notre méthode ne nécessite pas le stockage, en mémoire de l'ordinateur, de la matrice de dimension  $\frac{n^2}{4}$  où n est le nombre d'OAIJ de base. En effet, la

technique des perturbations couplée de Stevens-Pitzer-Lipscomb [4] et qui a été utilisée par Bley et Boucekkine nécessite la résolution d'un système linéaire de dimension  $N = n(n - m)$ ,  $n$  étant la dimension de la base et  $m$  le nombre de niveaux doublement occupés. La méthode CNDO/2-UM peut être appliquée, pour un même ordinateur, à des composés plus volumineux que ceux pouvant être traités par la technique CHF de Stevens-Pitzer-Lipscomb. De plus la méthode que nous proposons est itérative mais de convergence rapide. L'étude du diamagnétisme de la molécule de benzène dure 15 à 20 mn sur un IBM 370-148 suivant le test de convergence que l'on se fixe. Nous avons pu étudier la série des para halogénoanilines dont la dimension de la base est  $n = 38$ . Le temps de calcul pour chacun de ces composés est 26 mn cpu. Notre méthode est donc rapide et ne nécessite pas une grande mémoire d'ordinateur.

# B I B L I O G R A P H I E

## DU TROISIEME CHAPITRE

-o-o-o-o-o-o-o-o-

- 1- A.Baba-Ahmed et J.Gayoso: *Theoret.Chim.Acta (Berl.)* 62, 507 (1983)
- 2- A.Baba-Ahmed, J.Gayoso, B.Maouche et O.Ouamérali: *Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE)-Programme n°474* (1984).
- 3- G.G.Hall et A.Hardisson: *Proc.Roy.Soc. (London)*, A268, 328 (1962)
- 4- R.M.Stevens, R.M.Pitzer et W.N.Libscomb: *J.Chem.Phys.*, 38, 550 (1963).
- 5- G.Diercksen et R.McWeeny: *J.Chem.Phys.*, 44, 3554 (1966).
- 6- F.London: *J.Phys.Radium*, 8, 397 (1937).
- 7- W.R.Bley: *Mol.Phys.*, 16, 303 (1969); 20, 491 (1971).
- 8- D.W.Davies: *Mol.Phys.*, 20, 605 (1971).
- 9- A.Boucekkine: *Thèse d'Etat, Alger* (1977).
- 10- A.Boucekkine et J.Gayoso: *J.Chim.Phys.*, 75, 16 (1978).
- 11- A.Boucekkine: *Int.J.Quant.Chem.*, 18, 193 (1980).
- 12- J.Gayoso: *Thèse d'Etat, Paris VI* (1973).
- 13- M.Nait Achour et A.Boucekkine: *Communication au 11ème Congrès de Chimie théorique. Pau (Sept.1980)*.
- 14- A.J.Sadlej: *Mol.Phys.*, 20, 593 (1971).
- 15- M.Karplus et H.J.Kolker: *J.Chem.Phys.*, 38, 1263 (1963); 39, 2011 (1963); 41, 1259 (1964).
- 16- J.L.Dodds, R.McWeeny, W.T.Raynes et J.P.Riley: *Mol.Phys.*, 33, 611 (1977).
- 17- D.I.Blokhintsev: *Mécanique quantique et applications à l'étude de la structure de la matière* (Masson & Cie, Paris 1967).
- 18- L.Landau et E.Lifchitz, *Mécanique quantique* (Mir, Moscou, 1967)
- 19- A.Baba-Ahmed et J.Gayoso: *Int.J.Quant.Chem.*, 23, 71 (1983).
- 20- C.C.Roothaan: *Rev.Mod.Phys.*, 23, 69 (1951).
- 21- A.Outafout: *Thèse de Magistère, USTHB Alger* (1984).
- 22- R.G.Parr: *J.Chem.Phys.*, 20, 1499 (1952).
- 23- W.G.Richards et J.A.Horsley: *ab initio M.O. Calculations for*

chemists, (Clarendon-Press, Oxford, 1970).

- 24- A.Baba-Ahmed, A.Outafout et J.Gayoso-Programme CNDO/2-UM.
- 25- R.Ditchfield, Magnetic susceptibilities of diamagnetic molecules, in Molecular Structure and Properties G.Allen (edit.) MPT International Review of Sciences, Phys.Chem., sery one.
- 26- Constantes sélectionnées Diamagn. et Paramagn. (Paris, 1957).
- 27- W.N.Lipscomb-Advances in Magnetic Resonance, Bd.2 (New-York, Academic Press, 1966).
- 28- J.R.De La Vega et H.F.Hameka-J.Chem.Phys., 47, 1834 (1967).
- 29- W.H.Flygare, R.L.Shoemaker et W.Hüttner-J.Chem.Phys., 50, 2414 (1969).
- 30- A.D.Buckingham, R.L.Dish et D.A.Dunmur-J.Am.Chem.Soc., 90, 3104 (1968).
- 31- S.Gustafson et W.Gordy-J.Chem.Phys., 52, 579 (1970).
- 32- N.J.Harrick et N.F.Ramsey-Phys.Rev., 88, 228 (1952).
- 33- R.G.Barnes, P.J.Bray et N.F.Ramsey-Phys.Rev. 94, 893 (1954); N.J.Harrick et Col.-Phys.Rev., 90, 260 (1953).
- 34- P.Pascal-Ann.Chim.Phys., 19, 5 (1910); 25, 289 (1912); 24, 218 (1913). Compt.rend., 147, 56, 242, 742 (1908); 148, 413 (1909); 150, 1167 (1910).
- 35- P.W.Selwood-Magnetochemistry, Interscience, New-York (1956) p.91
- 36- L.N.Mulay et E.A.Boudreaux (Eds.)-Theory and Application of Molecular Diamagnetism, W.Haberditzl, Wiley, New-York (1976) p.60
- 37- R.Moccia, Theoret.Chim.Acta, 8, 192 (1967).
- 38- B.Pullman et A.Pullman-Les théories électroniques de la chimie organique, Masson, Paris (1952); p.527 à 550.
- 39- L.Salem-The molecular orbital theory of conjugated systems, Benjamin, New-York (1966), p.177 à 232.
- 40- L.Caralp et J.Hoarau-J.Chim.Phys., 60, 884 (1963); 66, 642 (1969); 68, 63 (1971); 69, 774 (1972).
- 41- J.Hoarau-Thèse d'Etat, Paris (1954). Ann.Chim., 1, 544 (1956).
- 42- J.A.N.F.Gomes-Mol.Phys., 40, 765 (1980).
- 43- J.Gayoso, B.Maouche, O.Ouamérali et A.Baba-Ahmed-Int.J.Quant.Chem., 18, 117 (1980).
- 44- C.Barter, R.G.Meisenheimer et D.P.Stevenson, J.Chem.Phys., 64, 1312 (1960).
- 45- J.Hoarau et Col., Cah.Phys. 74, 34 (1956); C.R.Acad.Sci. (Paris), 242, 1702 (1956).
- 46- W.H.Flygare et R.C.Benson-Mol.Phys., 20, 225 (1971).
- 47- V.Balial et C.Srinivasan-Ind.J.Chem., 9, 215 (1971); 9, 217 (1971).
- 48- N.L.Allinger et Col.-Chimie organique, Ed.Universitaire, Paris
- 49- A.Baba-Ahmed et J.Gayoso-Communication 5ème Conf.Amér.Chimie Théorique, Jackson, Wyoming (1984); Soumis pour publication.

## IV - CONCLUSION GENERALE

Nous avons mis au point et décrit un procédé simple permettant d'étendre à un atome quelconque du tableau périodique de Mendeleiev la paramétrisation CNDO/2 de Pople-Santry-Segal et celle proposée par Clack pour les éléments de transition. Selon notre procédé les paramètres  $\beta_R^\circ$  et  $\chi_{rr}$  d'un atome quelconque, peuvent être déterminés, à partir de l'électronégativité de Pauling, au moyen de formules simples. Pour établir ces formules, nous nous sommes laissés guider par le fait que la périodicité des propriétés atomiques se reflète au niveau moléculaire. Si, par exemple, un atome X inclus dans une molécule parcourt un groupe du tableau périodique, sans que la topologie moléculaire change, les propriétés moléculaires manifesteront une certaine tendance à suivre les variations des propriétés de l'atome X. Pour qu'une méthode semiempirique décrive correctement une telle situation, il est nécessaire que les paramètres atomiques intervenant dans cette méthode varient conformément à la loi périodique, le long des groupes et des périodes du tableau de Mendeleiev. Ces paramètres devraient donc pouvoir s'exprimer en fonction d'une variable traduisant directement la périodicité des propriétés atomiques. L'électronégativité de Pauling constitue une telle variable. C'est la raison pour laquelle nous avons cherché à exprimer les paramètres  $\beta_R^\circ$  et  $\chi_{rr}$  en fonction des électronégativités.

Nous avons pu montrer qu'il était possible d'étendre la méthode CNDO/2 aux complexes des éléments de transition sans rien changer au formalisme classique de Pople-Santry-Segal. Il suffit pour cela de traiter formellement les sous-couches  $(n-1)d^x$  et  $ns^y$ , d'un élément de transition, comme deux atomes fictifs centrés sur le même noyau de l'atome de transition. Ce formalisme des "atomes fictifs" nous a grandement facilité la programmation FØRTRAN de la méthode CNDO/2-U décrite dans le deuxième chapitre de ce mémoire.

La méthode CNDO/2-U a été appliquée à cent molécules de types très divers; pour chaque composé traité, nous avons optimisé la géométrie.

L'ensemble des composés traités contient quarante huit (48) molécules diatomiques, quarante deux (42) molécules polyatomiques de petite dimension et dix (10) complexes des éléments de transition.

On peut affirmer que, de façon générale, la méthode CNDO/2-U donne d'assez bons résultats pour les longueurs de liaison, les angles de valence, les distributions de charges et les moments dipolaires. Les constantes de force, les potentiels d'ionisation et les énergies d'atomisation sont, par contre, assez nettement surestimés. Les tendances que nous venons d'esquisser sont vraies aussi bien pour les molécules formées par des atomes des groupes principaux (IA jusqu'à VIIA) que pour les complexes des éléments de transition. Nous avons pu vérifier, de façon extensive, que les grandeurs calculées au moyen de CNDO/2-U varient de façon convenable le long des lignes et des colonnes du tableau périodique. Cela revient à dire qu'il existe d'assez bonnes corrélations entre les grandeurs expérimentales et les grandeurs théoriques. Dans ces conditions, ces grandeurs théoriques peuvent présenter un véritable intérêt pour la description physicochimique même si, par rapport aux valeurs expérimentales, elles sont nettement surestimées. Par exemple, bien que les énergies d'atomisation calculées soient beaucoup trop grandes, la méthode CNDO/2-U, en accord avec l'expérience, attribue à la conformation tétraédrique de  $\text{FeCl}_4^{2-}$  une plus grande stabilité qu'à la conformation plane.

Un certain nombre de questions, posées par cette partie de notre mémoire, restent à approfondir. En premier lieu, il serait bon d'examiner, de plus près, le procédé servant à calculer les répulsions nucléaires dans le cadre CNDO/2. Il semble, en effet, qu'une grande partie des difficultés de cette méthode provienne d'une mauvaise évaluation de ces répulsions. Il semble bien que l'approximation qui consiste à prendre une charge nucléaire effective égale, en valeur absolue, au nombre d'électrons de valence, ne soit pas très réaliste. Cette approximation conduit à des répulsions nucléaires trop faibles, ce qui entraîne en particulier une forte surestimation des énergies d'atomisation. Un procédé analogue à

celui des pseudopotentiels (Ph.Durand et J.C.Barthelat-Localisation and delocalisation in quantum chemistry, Vol.II, Ed.O.Chalvet, R.Daudel, S.Diner et J.P.Malrieu, D.Reidel, Dordrecht-Holland, 1976, pp.90 à 125 )serait certainement préférable.

L'intérêt de la méthode CNDO/2-U réside d'une part dans sa relative simplicité et d'autre part dans le fait qu'elle possède une applicabilité tout à fait générale. Le temps de calcul et la place mémoire d'ordinateur sont avec CNDO/2-U, très inférieurs à ceux nécessités par les méthodes de type ab-initio. La méthode que nous proposons présentera un réel intérêt en physicochimie, chaque fois qu'il s'agira de comparer les propriétés de plusieurs systèmes moléculaires sans s'attacher spécialement aux valeurs numériques des diverses observables. Elle devrait être également utile dans les domaines de la physicochimie encore peu exploités, du point de vue quantique. De par sa relative simplicité, CNDO/2-U devrait alors constituer un bon procédé de première approche et un bon outil pour le chimiste. Nous avons, pour cela publié le programme FØRTRAN de la méthode CNDO/2-U au QCPE ( Quantum Chemistry Program Exchange ).

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons adapté la méthode CNDO/2-U à l'étude du diamagnétisme moléculaire. En présence d'un champ magnétique, la matrice densité d'un système moléculaire perturbé dépend du champ magnétique. Ce couplage entre le hamiltonien du système et ses vecteurs propres conduit aux équations, non linéaires, de Hartree-Fock-Roothaan (HFR). Nous avons utilisé la technique des perturbations couplée de Hartree-Fock (CHF) proposée par Diercksen et McWeeny. Cette technique consiste à résoudre les équations HFR, non linéaires, par un processus itératif.

L'invariance des équations HFR, par rapport au choix de l'origine, étant détruite par la présence du champ magnétique, les orbitales atomiques invariantes de jauge (OAIJ) ont été utilisées afin de rétablir cette invariance. Nous avons développé, en détail, cette théorie des perturbations couplée dans le cadre du recouvrement

différentiel nul (RDN) sur une base d'OAIJ et à l'approximation de London. Nous avons étudié et programmé, dans le cas général, les intégrales  $I_{rs}$  et  $J_{rs}$  intervenant dans le calcul des susceptibilités magnétiques et des anisotropies. Ces intégrales ont été ramenées, par des transformations appropriées, à des intégrales de type recouvrement. Nous avons donné le nom CNDO/2-UM à cette adaptation de la méthode CNDO/2-U à l'étude du diamagnétisme moléculaire.

Du fait que la paramétrisation CNDO/2-U couvre l'ensemble des éléments du tableau périodique, nous avons appliqué la méthode CNDO/2-UM à l'étude du diamagnétisme moléculaire de quatre vingt et un (81) composés chimiques appartenant à des familles différentes. L'ensemble des composés traités contient quarante trois (43) molécules diatomiques, vingt huit (28) molécules polyatomiques minérales et dix (10) composés organiques conjugués plans. De façon générale, on peut affirmer que la méthode CNDO/2-UM reproduit convenablement la variation de la susceptibilité magnétique moyenne et de l'anisotropie de chaque série MX lorsque l'élément X parcourt un groupe ou une période du tableau de Mendeleiev. De plus, les valeurs numériques calculées pour les grandeurs magnétiques des molécules  $H_2O$  et  $NH_3$  sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux. Pour les autres composés étudiés, notre méthode surestime généralement les grandeurs magnétiques  $\bar{\chi}$  et  $\Delta\chi_{zz}$  calculées. Nous avons cependant constaté, au cours de cette étude, que la méthode CNDO/2-UM surestime de manière assez régulière les susceptibilités et les anisotropies. Ce défaut n'est pas attribuable à la technique des perturbations elle-même mais à la paramétrisation CNDO/2 et CNDO/2-U qui, comme on vient de le voir, surestime les potentiels d'ionisation et les énergies d'atomisation. Nous avons l'intention d'utiliser le procédé de Boucekkine qui permet d'éliminer ce défaut. En effet, cet auteur a montré qu'il était possible de modifier les exposants de Slater des OA pour améliorer les résultats obtenus en méthode CNDO/2; les résultats ainsi obtenus pour  $\bar{\chi}$  d'une série de cycles conjugués plans sont très proches de l'expérience (erreur inférieure à 9%).

Malgré l'écart existant entre nos valeurs théoriques et l'expérience, l'ensemble de nos résultats, rassemblés, classés et discutés constituera, sans doute, une base de travail pour les recherches effectuées dans le domaine du diamagnétisme moléculaire. De plus la méthode CNDO/2-UM a le mérite d'être applicable à l'étude, du diamagnétisme moléculaire, de composés très divers.

Sur le plan technique, notre programme CNDO/2-UM n'occupe pas beaucoup de place mémoire sur ordinateur. La technique des perturbations couplée de Stevens-Pitzer-Lipscomb et qui a été utilisée par Bley et Boucekkine, indépendamment, nécessite la résolution d'un système linéaire de dimension  $N = n(n-m)$  où  $n$  est la dimension de la base et  $m$  le nombre d'orbitales moléculaires doublement occupées. Ce procédé, SPL, nécessite la mémorisation des  $\frac{N^2}{2}$  éléments du système à résoudre ( $N = 450$  pour la molécule de benzène). Notre méthode est par contre itérative mais de convergence rapide. L'étude du diamagnétisme de la molécule de benzène dure 15 à 20 mn cpu sur un ordinateur IBM 370-148 suivant le test de convergence que l'on se fixe.

Les perspectives de ce travail sont diverses. En premier lieu, il serait possible d'introduire le procédé de Boucekkine, qui consiste à modifier les exposants de Slater des OA, afin d'améliorer les résultats de la méthode CNDO/2-UM. Il est également dans notre intention d'adapter la méthode CNDO/2-U à l'étude des propriétés électriques des systèmes moléculaires. Nous avons également l'intention de reformuler CNDO/2-U et CNDO/2-UM en localisant les orbitales  $\sigma$  sur les liaisons chimiques effectives et sur les doublets nonliants, les orbitales  $\pi$  restant délocalisées. Les méthodes CNDO/2-ULD et CNDO/2-UMLD que l'on obtiendra ainsi constitueront une extension directe de la méthode CNDO/2-LD développée par J. Gayoso. Ces deux méthodes, CNDO/2-ULD et CNDO/2-UMLD, peuvent être programmées sur un micro ordinateur et seront ainsi à la portée de tout chimiste.

-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-